ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



50. BAND HEFT 5/6 NOVEMBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Kahovec und *K. Knollmüller*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 132: Stickstoffkörper XXI: Beiträge zur Frage nach der Struktur des Acetamids und seiner Verbindungen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 3. 3. 41.)

A. Eucken und *K. Schäfer*, Zur Frage der Struktur der Kohlenoxysulfidmolekel. (Eingegangen am 6. 10. 41.)

K. Weber und *W. Ochsenfeld*, Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. II. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 41.)

G. V. Schulz und *F. Blaschke*, Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester unter Einwirkung von Benzoylperoxyd. Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XIV. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 10. 41.)

Hildegard Wittek, Studien zum RAMAN-Effekt. (Mitteilung 133: Stickstoffkörper XXII: Chlor- und Brompikrin, Trichloracetamid.) (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 41.)

Der übermolekulare Aufbau der Hydratcellulose[1]).

Die Einführung der Blättchenmicelle in die Theorie der Deformationsvorgänge.

Von

B. Baule, O. Kratky und **R. Treer.**

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 41.)

Es wird gezeigt, daß man sich bei Beachtung von Beweglichkeit und Kristallisationsfähigkeit der Fadenmoleküle das Zustandekommen einer micellaren Struktur bei der Fällung verständlich machen kann, in welcher kristalline Bereiche (Micellen) und amorphe Bereiche miteinander durch gemeinsame (durchgehende) Fadenmoleküle netzartig verhängt sind. Eine Prüfung und Verfeinerung der entwickelten Vorstellungen ist durch eine quantitative röntgenographische Verfolgung der bei der Deformation sich abspielenden Orientierungsvorgänge möglich. Eine auf der Annahme einer blättchenförmigen Gestalt basierende Theorie vermag den festgestellten Ordnungsverlauf innerhalb der Fehlergrenzen wiederzugeben. Charakteristische Effekte bei der Dehnung, wie das Ausquetschen von Wasser bei hochgequollenen Fäden, ferner der Betrag der maximalen Dehnbarkeit ergeben sich auch zwanglos aus der Theorie. Die schon in vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe angenommene Netzstruktur hat damit eine neuerliche Bestätigung erfahren.

Einleitung.

Das Studium des übermolekularen Aufbaues einer Substanz wird erst dann sinnvoll, wenn man eine genügend klare Vorstellung von der Struktur des Einzelmoleküls besitzt, eine Voraussetzung, die bei Cellulose in ausreichendem Maße erfüllt ist. Es darf seit mindestens einem Jahrzehnt als gesichert gelten, daß die Einzelmoleküle der Cellulose Ketten darstellen, die das Bauprinzip einer „Perlenschnur“ aufweisen. Die einzelnen „Perlen“, welche sich regelmäßig wiederholen, sind die ringförmig gebauten Glukosereste, die durch Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Es ist für derartige nach

[1]) IX. Mitteilung der Reihe „Über den micellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge der Faserstoffe“. I., II., III., IV., V., VI., VIII. Mitteilung von O. Kratky und Mitarbeitern, Kolloid-Z. **64** (1933) 213; **68** (1934) 347; **70** (1935) 14; **80** (1937) 139; **84** (1938) 149, 268; **88** (1939) 78. VII. Mitteilung: P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86** (1939) 245. Die Mitteilungen werden im folgenden durch Angabe der Nummer (Mitt. I bis VIII) zitiert.

Staudinger so benannte „Fadenmoleküle" charakteristisch, daß man nie eine Substanz mit Molekülen einheitlicher Gliederzahl vor sich hat, sondern stets Gemische von verschieden langen Ketten. Die Bezeichnung „Cellulose" ist also ein Sammelbegriff für alle diese Molekülfäden, von ganz kurzen bis zu solchen von einigen tausend Glukoseresten. Bei Produkten, die schon eine chemische Einwirkung hinter sich haben, wie Zellstoff und aus Lösungen wiedergefällte Hydratcellulose (Kunstseide und Zellwolle), hat man es wohl meist mit mittleren „Polymerisationsgraden" zu tun, die zwischen 200 und 1000 liegen[1]).

Nun sind wohl im Laufe der Zeit Gründe dafür beigebracht worden, daß es gewisse Abweichungen von dem skizzierten Idealbau gibt, wie den gelegentlichen Einbau veränderter Glukosereste, Verhängung zweier Molekülfäden durch Sauerstoffbrücken u. dgl. Solchen Feinheiten des molekularen Baues wendet die chemische Forschung weiterhin ihr Augenmerk zu. Trotz dieser Unsicherheiten ist unser Wissen über das Einzelmolekül aber zweifellos hinreichend, um uns zum Studium des übermolekularen Aufbaues zu berechtigen; dieses schließt sich durchaus zwanglos an das bisher Erreichte an.

Eine Aufklärung der übermolekularen Faserstoffstruktur würde eine wesentliche Lücke in der Physik der Aggregatzustände schließen. Vom gasförmigen, flüssigen, festen amorphen und festen kristallinen Zustand hat man, jedenfalls was die Geometrie der Molekülanordnung betrifft, recht konkrete Vorstellungen. Die Faserstoffe verhalten sich nun im festen Zustand in mechanischer Hinsicht vielfach sehr ähnlich wie die amorphen Festkörper, geben aber andererseits oft das Röntgendiagramm einer kristallinen Substanz. Es liegt also ein Zwischenzustand vor, über dessen Natur man sich vor einem Jahrzehnt noch höchst unklare und vielfach falsche Vorstellungen gemacht hatte. Man wird daher den Wunsch haben, ein befriedigendes Bild der Molekülanordnung in einem Faserstoff zu entwerfen. Erst wenn dies gelungen ist, wird man überhaupt daran denken können, eine Theorie der mechanischen Eigenschaften auf rationeller Basis aufzubauen.

---

[1]) Im vorliegenden Zusammenhang erübrigt es sich, auf diese recht allgemein bekannten Ergebnisse näher einzugehen. Zusammenfassende Darstellungen sind von berufenen Forschern wiederholt gegeben worden: z. B. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1940. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1940. H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose. J. Springer, Berlin 1932.

Damit ist klar, daß einer solchen Zielsetzung auch ein unmittelbares technisches Interesse zukommt, denn für eine weitere Qualitätsverbesserung von Textilfasern ist es entscheidend, jene Grundlagen in die Hand zu bekommen, welche die mechanischen Eigenschaften wesentlich bedingen.

Wir gehen bei unseren Studien nicht von der festen Cellulose selbst aus, sondern von einer molekulardispersen Lösung derselben und versuchen, aus einer Betrachtung des Fällungsvorganges Folgerungen hinsichtlich des übermolekularen Aufbaues des gefällten festen Produktes zu ziehen. Es wird gezeigt werden, daß man bei Beachtung gewisser charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle auf diese Weise zu ganz bestimmten Aussagen über den räumlichen Aufbau der übermolekularen Struktur kommt. Die so gewonnenen Erkenntnisse bilden dann einen Rahmen, in welchen die hinterher am festen Körper selbst gemachten Beobachtungen eingefügt werden.

Wir beschränken unsere Untersuchungen damit auf wiedergefällte Cellulose und es bleibt unerörtert, inwieweit sich die native Cellulose in ihrem übermolekularen Aufbau infolge ihrer noch vorhandenen histologischen Struktur vom hier entwickelten Bild unterscheidet.

Die Fällung der gelösten Cellulose, Bildung eines micellaren Netzes.

Am Anfang unserer Gedankengänge steht die Streitfrage, ob die vor allem in Betracht kommende Celluloselösung, die technische Viscose, wirklich molekulardispers ist. Diese Auffassung vertritt seit längerem STAUDINGER[1]), während SCHRAMEK[2]) und LIESER[3]) an eine micellare Verteilung glauben. Sie nehmen also an, daß Bündel von Fadenmolekülen die kinetischen Einheiten der Lösung bilden. Neuerdings hat BREDÉE[4]) in einer zusammenfassenden kritischen Studie Gründe zugunsten des STAUDINGERschen Standpunktes beigebracht, wobei er unter anderem von Ergebnissen der röntgenographischen

[1]) H. STAUDINGER und F. ZAPF, J. prakt. Chem. **156** (1940) 261. H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1995. H. STAUDINGER und F. REINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2521. H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2514. [2]) W. SCHRAMEK, Papierfabrikant **36**, Techn. Wiss. Tl. **1938**, 226. W. SCHRAMEK und F. KÜTTNER, Kolloid-Beih. **42** (1935) 331. [3]) TH. LIESER, Cellulosechem. **18** (1840) 73. Kolloid-Z. **81** (1937) 234. Papierfabrikant **36**, Techn. Wiss. Tl. **1938**, 272. [4]) BREDÉE, Kolloid-Z. **94** (1941) 81. Vgl. auch die Erwiderungen: W. SCHRAMEK, Kolloid-Z. **94** (1941) 93 und TH. LIESER, Kolloid-Z. **94** (1941) 96.

Versuche CENTOLAS[1]) Gebrauch macht. Auch eigene röntgenographische Versuche sprechen in diesem Sinne[2]).

Wir wollen den folgenden Überlegungen daher die Vorstellung einer im wesentlichen molekulardispersen Lösung zugrunde legen. Es sei aber bemerkt, daß man zu ganz gleichartigen Ergebnissen gelangt, wenn man im Sinne von SCHRAMEK gelöste Micellen annimmt. Ihre „Fransen" müssen nur genügend lang sein und einen wesentlichen Anteil der Cellulosemenge ausmachen. Die Ergebnisse sind also davon unabhängig, ob die endgültige Entscheidung zugunsten von STAUDINGER oder SCHRAMEK ausfällt.

Wir verstehen nun den Fällungsvorgang am besten, wenn wir zwei Eigenschaften des fadenförmigen Einzelmoleküls in den Vordergrund stellen: die Verknäuelungstendenz und die Kristallisationstendenz.

Die Verknäuelungstendenz ist eine Folge der freien Drehbarkeit. Dieses Prinzip sagt bekanntlich, daß durch einfache chemische Valenzen miteinander verbundene Atome um diese Valenzen rotieren können, womit dann auch eine Rotation der an diesen Atomen sitzenden Substituenten erfolgt. Dieser Eigenschaft der Valenzen an sich überlagert sich allerdings eine kräftemäßige Wechselwirkung der mit den beiden Atomen verbundenen Substituenten. Eine große Zahl verschiedenster physikalischer Untersuchungen (Temperaturverlauf der spezifischen Wärme, Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, interferometrische Messungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen) haben ein experimentelles Material geliefert, das in seiner Gesamtheit keinen Zweifel darüber läßt, daß die freie Drehbarkeit als ein gültiges Prinzip, eine Eigenschaft der Valenzen an sich, anzuerkennen ist[3]). Zur Diskussion steht in jedem einzelnen Falle nur, inwieweit diese freie Drehbarkeit etwa durch die räumliche Ausdehnung der Substituenten oder durch ihre kräftemäßige Wechselwirkung behindert ist.

Wir wollen das Prinzip nun auf die Valenzen anwenden, welche von den Brückensauerstoffen der Cellulosekette ausgehen (Abb. 1a): Wären die Valenzen am Sauerstoff gestreckt, so würde die Rotation um dieselben nur zu einer Drehung der Glukosereste um ihre eigene Achse führen und das ganze Molekül bliebe ebenfalls gestreckt. Wie wir nun sehr sicher aus Dipolmessungen, Röntgen- und Elektronen-

[1]) G. CENTOLA, Atti. X. Congr. intern. Chim., Roma 1938, 4, 117, 129, 138, 722, 728. [2]) O. KRATKY und A. SEKORA, noch unveröffentlicht. [3]) Beispiele bei: H. A. STUART, Molekülstruktur. J. Springer, Berlin 1934.

beugung wissen, zeigen die Valenzen an Sauerstoff eine merkliche Winkelung. Betrachten wir das in Abb. 1a dargestellte Molekül in Richtung des Pfeiles, so sieht es so aus, wie in Abb. 1b schematisiert ist. Lassen wir nun eine Rotation um die Valenz 1—2 eintreten, so kann, wie Abb. 1c anschaulich macht, der Glukoserest G_1 alle Lagen auf dem Mantel des gezeichneten Kegels K_1 einnehmen. In gleicher Weise ergibt die Rotation um die andere Valenz 1—3 desselben Sauerstoffes für den Glukoserest G_2 alle Lagen auf dem Mantel des Kegels K_2. Setzen wir das Verfahren fort, indem wir auch an den anderen Brückensauerstoffen die freie Drehbarkeit in Erscheinung treten lassen, so wird im ganzen ein irgendwie verknäueltes Molekül entstehen[1]).

Wenn nun auch im Falle der Cellulose diese Rotation recht weitgehend behindert sein sollte, so wird man für eine genügend lange Kette doch eine von der Geraden sehr weit abweichende Form finden. Die geringen gegenseitigen Verdrehungen der aufeinanderfolgenden Reste addieren sich, so daß in jedem größeren Abschnitt der Kette alle Richtungen vorkommen; d. h. aber, es tritt eine verknäuelte Gestalt auf. Der Grad der Verkrümmung des Cellulosemoleküls, d. h. das Verhältnis von Dicke und mittlerem Krümmungsradius, wird aber wohl eher dem eines Haares als dem eines Wollknäuels entsprechen.

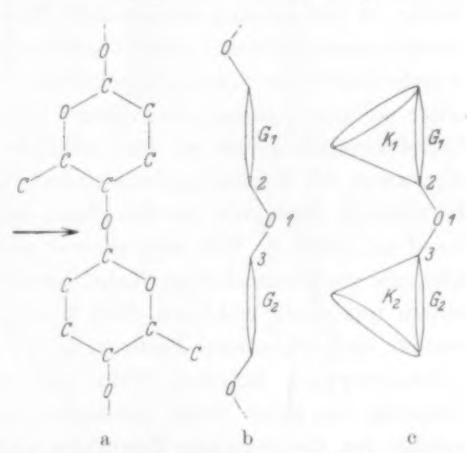


Abb. 1. Eine Rotation um die Valenzen des Brückensauerstoffes führt zu einer Verknäuelung des Moleküls.

[1]) Die hier gegebene Darstellung von der inneren Beweglichkeit von Fadenmolekülen entspricht den Vorstellungen, welche im Rahmen neuerer Theorien der Hochelastizität entwickelt wurden. Vgl. E. Wöhlisch, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N. F. **51** (1926) 53. Kolloid-Z. **89** (1939) 239. K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valko, Kolloid-Z. **59** (1932) 208. K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim. Acta **18** (1935) 570. E. Guth und H. Mark, S.-B. Akad. Wiss. Wien **143** (1934) 445. Mh. Chem. **65** (1934) 93. Naturwiss. **25** (1937) 353. W. Kuhn, Kolloid-Z. **68** (1934) 2; **76** (1936) 258. Angew. Chem. **52** (1939) 289.

Wenn sich derartige Molekülfäden berühren, so kann die zweite der hervorgehobenen Eigenschaften entscheidend in Erscheinung treten, nämlich die Kristallisationstendenz. Nun gehen wir bei unseren Betrachtungen von einer Lösung aus, in der nicht Moleküle der Cellulose selbst vorliegen, sondern die irgendwelche Verbindungen der Cellulose enthält. In der hier ausschließlich betrachteten Viscose — der Lösung, aus der man in der Technik Zellwolle herstellt — sind es z. B. Cellulosexanthogenatmoleküle. Diese zeigen nun eine so starke Solvatation, d. h. die Affinität zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels ist so groß, daß einander in der Lösung berührende Fadenmoleküle nicht miteinander kristallisieren können: jeder vorübergehend gebildete Kristallverband würde durch die Solvatationskräfte wieder gesprengt. Wenn wir zu einer solchen Lösung aber Säure hinzufügen, so wird dadurch das Cellulosexanthogenat in die Cellulose übergeführt, und bei dieser überwiegt die Kristallisationstendenz über die Solvatation. Einander berührende Moleküle werden dann befähigt sein, einen Kristallverband zu bilden[1]). Wir wissen zwar nicht, aus wieviel Molekülen der kleinste wachstumsfähige Keim besteht, sicher werden wir aber zu einem qualitativ richtigen Bild kommen, wenn wir uns einmal vorstellen, daß schon zwei Fadenmoleküle kristallgitterartig miteinander „einschnappen" können. Wenn sich zwei Moleküle in dieser Weise zunächst an einer Stelle gebunden haben (Abb. 2a), dann werden infolge der BROWNschen Bewegung auch benachbarte Molekülteile in eine solche Lage kommen, daß unter Streckung ein Einschnappen in das Minimum der potentiellen Energie möglich ist. Bei zweien ja im allgemeinen ungleich langen Molekülen wird dann ein Verband gemäß Abb. 2b entstehen. Durch das Hinzutreten weiterer Moleküle kommen wir so recht zwangsläufig zu einem Gebilde, wie es durch Abb. 2c und 2d veranschaulicht wird. Es besteht aus einem kristallgittermäßig geordneten Kern, der Micelle, über welche Molekül-

[1]) Tatsächlich nimmt man die Ausfällung der Cellulose oft in zwei Schritten vor. Im ersten fügt man Ammonsulfat hinzu und bewirkt dadurch eine so starke Zurückdrängung der Solvatation, daß bereits das Xanthogenat ausfällt. Im zweiten Schritt erfolgt durch Erhitzen im gleichen Bad oder durch Zufügen von Schwefelsäure die vollständige Überführung in Cellulose. Das Gesamtergebnis wird aber von dieser Zweiteilung des Fällungsvorganges nicht beeinträchtigt. Da die Fällung tatsächlich auch in einem Zuge durchführbar ist und die Vorgänge dann leichter zu überblicken sind, haben wir für die obigen Darlegungen allgemeiner Natur diesen Weg gewählt.

enden, die **Fransen** hinausragen. Daß diese nicht auch kristallisieren können, hat geometrische Gründe. Wenn wir z. B. die Fransen 1 und 2 betrachten, so erkennen wir, daß infolge der zwischengelagerten Kette 3 der Abstand zwischen 1 und 2 zu groß ist. Da eine Kristallisation hier unmöglich ist, wird die Verknäuelungstendenz wieder zu ihrem Recht kommen, und es wird neben dem kristallisierten Bereich ein amorpher entstehen.

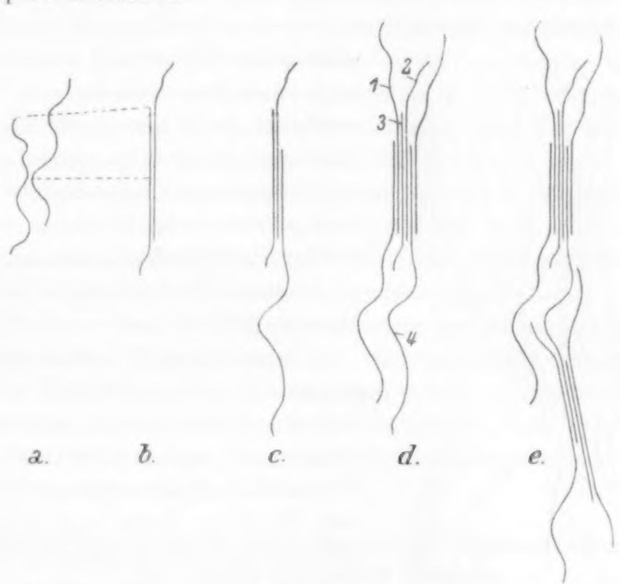


Abb. 2. Entstehung des micellaren Netzes aus einzelnen Fadenmolekülen mit innerer Beweglichkeit.

Die gegebene Beschreibung entspricht vollinhaltlich der Definition der Cellulosemicelle, welche P. A. Thiessen gegeben hat[1]: „Das Cellulosemicell ist ein ultramikroskopischer Mischkristall von Celluloseketten verschiedener Länge. Die Enden der langen Ketten ragen aus dem Ende des Micells über die kürzeren hinaus (Fransenmicell). Die Fransen haben infolge der im Kern zwischengelagerten kürzeren Fäden so große seitliche Abstände, daß die van der Waalsschen Kräfte sie nicht mehr zusammenhalten, sie streben daher auseinander".

[1] P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51** (1938) 170, Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Hermans.

Wenn man zu einem solchen Teilchen weitere Fadenmoleküle hinzufügt, so wird man erwarten, daß Fransen des ursprünglichen Teilchens — vor allem wohl weit herausragende, wie z. B. das Molekül 4 in Abb. 2d — sich am Aufbau eines zweiten kristallinen Kernes beteiligen (Abb. 2e) und im weiteren Verlaufe schließlich ein Gebilde zustande kommt, in welchem kristalline und amorphe Bereiche miteinander verhängt sind, wie dies Abb. 3 anschaulich macht. Wir haben also eine neuartige Aggregatform vor uns, deren wesentliches Merkmal diese innige Verwebung von kristallinen und amorphen Anteilen ist. Wichtig erscheint dabei die Feststellung, daß nicht einfach ein Gemisch von Kristall und Schmelze vorliegt, sondern die langkettige Natur der Moleküle im Verein mit der Statistik der Zusammenlagerung zu einem so merkwürdigen Zustand der Materie geführt hat.

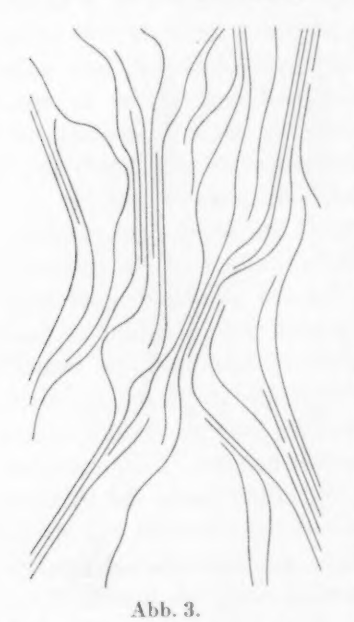


Abb. 3. Schema des micellaren Netzes.

Ganz analoge Vorstellungen sind zuerst an nativer Cellulose in den Arbeiten von Staudinger und Signer[1], Gerngross und Herrmann[2], Frey-Wyssling[3], Freudenberg[4], Kratky und Mark[5], Guth und Rogowin[6] und Sauter[7] entwickelt worden[8]. Besonders überzeugend lassen sie sich aber für die wiedergefällten Produkte aus der Entstehung begründen.

Es ist nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich, daß bei der Ausfällung nicht sofort eine maximale Kristallisation eintritt. Von der Bildung einer gefällten Phase wird man in dem Moment sprechen können, wo genügend „Haftpunkte“ oder Kristallisationszentren vorhanden

[1]) H. Staudinger und R. Signer, Z. Kristallogr. A **70** (1929) 193; Angew. Chem. **42** (1929) 71. [2]) O. Gerngross und K. Herrmann, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 371; Kolloid-Z. **60** (1932) 276. [3]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25** (1936) 261. [4]) K. Freudenberg, Papierfabrikant **35** (1937) 1. [5]) O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 129. [6]) E. Guth und Rogowin, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 531. [7]) E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 129. [8]) Zusammenfassende Darstellung: O. Kratky, Angew. Chem. **53** (1940) 153.

sind, um das ganze Gebilde zusammenzuhalten, wobei noch viel vom ursprünglichen Lösungsmittel in den Fransenteilen vorhanden sein kann.

Tatsächlich bildet sich bei der Fällung zunächst ein Faden, welcher nur 10 bis 20% Cellulose enthält, von der wieder nur ein kleiner Teil in kristallisierter Form vorliegt. Erst in dem Maße, wie man durch Trocknung das Lösungsmittel entfernt, werden sich weitere Moleküle zur Kristallisation finden, und es wird ein dichteres und zu einem höheren Prozentsatz kristallines Gebilde entstehen, das einigermaßen mit einer nativen Faser vergleichbar ist. Die beträchtliche Zunahme der Menge des kristallisierten Anteiles beim Trocknen konnte auch röntgenographisch nachgewiesen werden[1]).

Es ist durchaus angebracht, bei dem in Abb. 3 dargestellten Gebilde von einer Netzstruktur zu sprechen, denn es werden die starren, kristallinen Bereiche, die Micellen, durch die als „Scharniere" wirkenden beweglichen Fransenteile zusammengehalten.

Die Besprechung des Fällungsvorganges hat mithin bei Beachtung charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle zu einer recht konkreten Vorstellung für die übermolekulare Cellulosestruktur geführt. Sie deckt sich vollständig mit derjenigen, welche in den vorhergehenden Mitteilungen über den Deformationsmechanismus der Faserstoffe[2]) zugrundegelegt wurde.

Überblick der Deformationstheorie bei Zugrundelegung von blättchenförmigen Micellen.

Wenn man ein micellares Gebilde der Art von Abb. 3 dehnt, so werden sich die langgestreckten kristallinen Bereiche, die Micellen, in die Dehnungsrichtung hineindrehen und werden schließlich, falls der Faden oder Film nicht früher reißt, mehr oder weniger parallel gelagert sein. Es ist einleuchtend, daß ein quantitatives Studium dieses Vorganges eine Prüfung und Verfeinerung des entworfenen Schemas ermöglicht. Tatsächlich ist in den vorangegangenen Mitteilungen gezeigt worden, daß man aus dem Verhalten der Hydratcellulose bei der Deformation zur Annahme einer Netzstruktur vom Typus der Abb. 3 geführt wird, und zwar allein schon aus den Deformationsversuchen ohne irgendwelche Zuhilfenahme von Überlegungen, die

[1]) Bisher unveröffentlichte Versuche von O. Kratky und R. Treer.

[2]) Vgl. insbesondere V, VII, VIII, ferner O. Kratky, Z. f. Papier, Pappe, Cellulose und Holzstoff **56** (1938) 149.

den Fällungsvorgang behandeln. In quantitativer Hinsicht blieben aber dennoch zwischen den Experimenten und der Theorie gewisse Diskrepanzen bestehen, die eine Vertiefung der Deformationstheorie wünschenswert machen. Eine solche wird in der vorliegenden Mitteilung versucht, und es ergibt sich nun in allen wesentlichen Punkten eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Auf röntgenographischem und polarisationsoptischem Wege feststellbar ist die Richtungsverteilung der kristallinen Bereiche, und eine Deformationstheorie wird daher vor allem diesbezügliche Aussagen machen müssen. Wenn HERMANS[1]) neuerdings hervorhebt, daß der Mechanismus der Orientierung ein molekularer sei, so beinhaltet diese Behauptung keinerlei Gegensatz zu unserem im Anschluß an die vorhergehenden Arbeiten gemachten Versuch, die Richtungsverteilung der Micellen im Verlauf der Dehnung zu berechnen. Es ist durchaus eine Frage der Zweckmäßigkeit bzw. des Standpunktes, ob man bei Beschreibung der Deformation vor allem die Folgerungen betreffend die röntgenographisch erkennbare Orientierung der Micellen ausarbeitet oder sich vor allem mit den Vorgängen innerhalb der amorphen Bereiche beschäftigt. Uns erschien die erstere Betrachtungsweise zweckmäßiger, weil sie eine zuverlässige quantitative Grundlage für die weitere Erforschung liefert. HERMANS hatte als Hauptgrund gegen die micellare Betrachtungsweise angeführt, daß die Micellen zum größten Teil erst bei der Deformation entstehen[2]) („Kautschukeffekt“). Nun haben aber neuere röntgenographische Messungen gezeigt[3]), daß in erster Näherung bei der Dehnung keine Kristallisation

[1]) P. H. HERMANS, Cellulosechem. **18** (1940) 97; Naturwiss. **28** (1940) 223.

[2]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 260.

[3]) Unveröffentlichte Versuche von O. KRATKY und R. TREER. In diesem Zusammenhang ist eine Bemerkung zu erwähnen, die in der vorhergehenden Mitteilung VII, S. 246 gemacht wurde: „Im ungedehnten und wenig gedehnten Zustand erhält man . . . nur Diagramme, welche für die Bestimmung des Ordnungszustandes der Cellulose wenig geeignet sind. Die Interferenzen des Wassers dominieren nämlich an Intensität sehr beträchtlich und die schwächeren Celluloseinterferenzen sind außerdem stark verbreitert. Man kann daraus schließen, daß bei so hohen Quellungsgraden keine exakte gittermäßige Ordnung vorliegt oder zumindest die exakt gittermäßig geordneten Bereiche sehr klein sind. Erst bei Dehnungen über 80%, wo der Dehnungsvorgang selbst bereits zu einer weitgehenden Entquellung führt, treten die Celluloseinterferenzen einigermaßen intensiv und scharf hervor“. Ergänzend ist nunmehr festzustellen, daß kein Anhalt mehr für eine mangelnde gittermäßige Ordnung bei hohen Quellungsgraden vorliegt, wohingegen die zweite mögliche Erklärung für die schlechte Sichtbarkeit der Celluloseinterferenzen des hoch-

stattfindet, sondern im wesentlichen die vorher schon vorhandenen kristallinen Bereiche orientiert werden. Selbst wenn man aber Versuchsbedingungen finden sollte, unter welchen beim Dehnen eine erhebliche Kristallisation erfolgte, so wäre dies kein Grund, unsere Betrachtungsweise zu verlassen.

Wir gehen bei unseren Überlegungen von einem homogenen Kontinuum aus, das einer affinen Verzerrung unterworfen wird. Man versteht darunter eine Deformation des Raumes, bei der jedes noch so kleine Volumelement im gleichen Verhältnis verändert wird, wie ein beliebig größeres. Tatsächlich muß aber jeder reale Körper beim Übergang zu immer kleineren Volumelementen Abweichungen von der streng affinen Verzerrung erkennen lassen. Bei einer Flüssigkeit etwa werden bei Anwendung mäßiger Kräfte die Moleküle unverändert bleiben; beim micellaren System sind es die kristallinen Bereiche, die sich wie starre Körper verhalten werden. Aber wenn sie so auch selbst in ihrer Form keine Veränderung erleiden, so werden sie bei Annahme einer affinen Verzerrung ihrer Umgebung in ihrer Richtung verändert. Dieser Ansatz entspricht dem seinerzeit behandelten 1. Grenzfall (Mitt. I), wo der gleichen Annahme die Fassung gegeben wurde, daß die starren Micellen frei schwebend in einem Zwischenmedium eingebettet seien, welches bei der Dehnung eine Deformationsströmung ausführt und dabei die Micellen infolge der Reibungskräfte in die Dehnungsrichtung hineindreht.

Ein derartiger Ansatz berücksichtigt zunächst in keiner Weise die Verhängung der Micellen untereinander. Tatsächlich führt er zur Folgerung, daß zwei hintereinander liegende Micellen gleicher Richtung sich bei genügend weit getriebener Dehnung stets voneinander entfernen. Wenn nun andererseits die Vorstellung des micellaren Netzes zu Recht besteht, so müssen wir erwarten, daß diesem Voneinanderentfernen in dem Moment eine Grenze gesetzt ist, wo der die beiden Micellen verbindende Fransenbereich gestreckt ist. Wir haben also bestimmte Grenzen der Dehnbarkeit zu erwarten, die im übrigen

gequollenen Fadens, die Kleinheit der Kristallite, wohl innerhalb bestimmter Grenzen bestehen bleibt. Es muß aber hervorgehoben werden, daß der visuelle Vergleich von Diagrammen, welche bei fortschreitender Dehnung an hochgequollenen Fäden erhalten werden, leicht die Vorstellung eines Neuentstehens der Celluloseinterferenzen erwecken, während das immer bessere Hervortreten in Wahrheit hauptsächlich auf das Schwächerwerden der Wasserinterferenzen infolge der Entquellung zurückzuführen ist.

davon abhängig sind, in welchem Zustand sich der Fransenbereich zu Beginn der Dehnung befindet (ziemlich gestreckt, verknäuelt, aufgequollen). Im Falle eines hochgequollenen Fadens wird man erwarten müssen, daß die Streckung der Fransenbereiche mit einem Ausquetschen von Wasser verbunden ist.

Aus diesen Hinweisen ergibt sich der folgende Plan für die weitere Untersuchung. Zunächst werden die Ergebnisse der Theorie der affinen Verzerrung kurz zusammengestellt. (Bezüglich der Einzelheiten der Rechnung sei auf den Anhang verwiesen.) Dann werden wir zeigen, daß mit ihrer Hilfe der Orientierungsverlauf bei der Dehnung befriedigend wiedergegeben werden kann, und schließlich haben wir zu untersuchen, ob tatsächlich die Erscheinungen zutreffen (Grenze der Dehnbarkeit, Entquellung beim Dehnen usw.), die zu erwarten sind, wenn einem netzartigen micellaren System eine affine Verzerrung aufgezwungen wird.

Die Theorie der affinen Verzerrung wurde seinerzeit (Mitt. I) für den Fall stäbchenförmiger Micellen entwickelt, deren Dicke sehr klein ist im Vergleich zur Länge. Sie führt auf die einfache Formel:

$$F_1(\alpha) = \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha]^{3/2}}. \tag{1}$$

Dabei wurde die Häufigkeit einer Micellrichtung vor der Dehnung gleich 1 gesetzt und bedeutet $F_1(\alpha)$ die Häufigkeit einer Micellrichtung nach der Dehnung, die mit der Dehnungsrichtung den Winkel α einschließt; v ist der Dehnungsgrad, d. h. das Verhältnis der Endlänge zur Ausgangslänge. Während sich diese Formel als sehr geeignet zur Beschreibung der Deformationsvorgänge an hochgequollenen Celluloseestern erwiesen hat (Mitt. I, III, VIII), deckt sie das Verhalten von Hydratcellulosefäden bei der Deformation sicher nicht (Mitt. III, VII).

Man kann nun versuchen, eine bessere Übereinstimmung dadurch zu erzielen, daß man die Annahme unendlich dünner Stäbchen fallen läßt, d. h. die Form den tatsächlichen Verhältnissen annähert. Ein erster Versuch in dieser Richtung findet sich schon in der ersten Mitteilung dieser Reihe (Mitt. I, S. 221), wo der Einfluß einer endlichen Stäbchendicke abgeschätzt wurde; es ergab sich, daß bei mäßig langgestreckter Gestalt, d. h. schon bei dem Achsenverhältnis von 1:5, die Abweichungen von der obigen Formel nicht mehr ins Gewicht fallen.

Mathematisch besonders gut behandelbar ist der Fall der Stäbchen von endlicher Dicke und rotationsellipsoidischer Gestalt. Eine dies-

bezügliche Rechnung hat neuerdings OKA[1]) auf streng hydrodynamischer Grundlage durchgeführt. Seine Formel ist für den Grenzfall unendlich dünner Ellipsen mit der obigen Beziehung (1) identisch und führt bei endlicher Dicke zu zahlenmäßig sehr ähnlichen Ergebnissen, wie die seinerzeit von dem einen von uns durchgeführte Überschlagsrechnung. Es ist also das Ergebnis bestätigt, daß schon im Falle einer mäßig langgestreckten stäbchenförmigen Gestalt Abweichungen von Formel (1) vernachlässigbar klein sind. Die Berücksichtigung der endlichen Stäbchendicke kann demnach die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht verbessern. Dennoch ist es möglich, mittels der affinen Verzerrung zu einer guten Beschreibung der Orientierungsvorgänge zu gelangen. Den wesentlichen Hinweis, von welcher Voraussetzung hinsichtlich der Micellform wir dabei auszugehen haben, entnehmen wir aus der Betrachtung der Abb. 6. Wie man schon visuell erkennt und sich einwandfrei aus den Photometerkurven ergibt, zeigt die erste paratrope Interferenz A_0 durchweg eine kleinere Streuung um die Mittellage als die nächsten Äquatorinterferenzen A_3 und A_4. Eine qualitative Überlegung macht es nun plausibel, daß ein solcher Effekt dann zu erwarten ist, wenn die Micellen langgestreckte Blättchen darstellen, wobei A_0 etwa der Blättchenebene entspricht und A_3 und A_4 annähernd senkrecht zur Blättchenebene und parallel zur Längsrichtung verlaufen (Abb. 4). Nun ist längst bekannt, daß die Micellen der Hydratcellulose tatsächlich blättchenförmig sind und die genannte Zuordnung besteht. Wie nämlich BURGENI und KRATKY[2]) zeigen konnten, erhält man durch Walzen von Celullosefilmen eine höhere Orientierung, d. h. eine Ordnung nach zwei Achsen. Wenn die gewöhnliche Faserstruktur vergleichbar ist der Ordnung, die in einem Bündel von Bleistiften herrscht, in welchem die Aufschriften nach beliebigen Richtungen gekehrt sind, so entspricht die höhere Orientierung einem gleichen

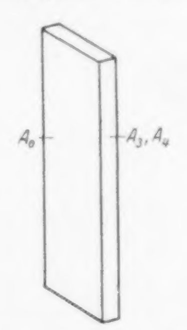


Abb. 4. Der kristalline Bereich hat Blättchengestalt. A_0 bildet die Blättchenebene, A_3 und A_4 stehen annähernd normal auf dieser und parallel der Längsrichtung.

[1]) S. OKA, Kolloid-Z. **86** (1939) 242. [2]) A. BURGENI und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 401; vgl. auch O. KRATKY und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 129.

Bündel, in dem jedoch die Aufschriften alle nach der gleichen Richtung gedreht wurden. Eine solche doppelte Ausrichtung konnte also durch Walzen bei Hydratcellulosefilmen erzielt werden, und zwar lag A_0 stets — mit einiger Streuung natürlich — in der Walzebene, A_3 und A_4 annähernd parallel zur Walzrichtung und normal zur Walzebene.

Diese Feststellung wurde damals dahingehend gedeutet, daß die Micellen Blättchen sind, deren längste Kante stets in der Dehnungsrichtung liegt und deren zweitlängste mit der ersteren die Ebene A_0 bildet. Die zur Längsrichtung des Blättchens parallelen Ebenen A_3 und A_4 konnten in ihrer Lage relativ zu A_0 auf dem Wege der Gitterbestimmung genau festgelegt werden. Betrachtet man das Blättchen in der Richtung seiner längsten Achse, also projizierend, so haben die Ebenen A_0, A_3 und A_4 die in Abb. 5 ersichtliche gegenseitige Lage.

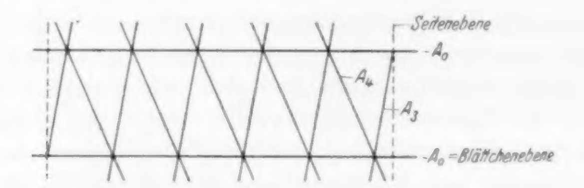


Abb. 5. Spuren von A_0, A_3, A_4 und der „Seitenebene" bei Betrachtung in der Längsrichtung der Micelle.

A_3 und A_4 bilden also mit A_0 tatsächlich Winkel, die von 90° nicht sehr weit abweichen. Wir wollen im folgenden jene Ebene, welche genau senkrecht auf A_0 steht und parallel der Längsrichtung verläuft, als Seitenebene bezeichnen. Ihre Spur ist in Abb. 5 eingezeichnet.

Bei dieser Sachlage ergibt sich der Wunsch, die Folgerungen aus einer affinen Deformation des Mediums unter der Annahme zu ermitteln, daß blättchenförmige Micellen vorliegen. Eine solche Rechnung wurde zunächst für den einfachsten Fall durchgeführt, daß die Blättchen unendlich dünn und sehr viel länger als breit sind. Wir stellen hier die wichtigsten Ergebnisse zusammen.

Der Orientierungsverlauf der Blättchenebene bei fortschreitender Dehnung wird durch die Formel wiedergegeben:

$$F_2(\alpha) = \frac{v^{3/2}}{[1 + (v^3 - 1)\cos^2\alpha]^{3/2}}. \qquad (2)$$

Dabei bedeutet $F_2(\alpha)$ die Dichte der Repräsentationspunkte auf der „Lagenkugel"[1]) im Polabstand α. Durchleuchtet man normal zur Dehnungsrichtung, so tritt auf dem DEBYE-SCHERRER-Kreis der mit der Blättchenebene zusammenfallenden Netzebene diese Verteilung in Erscheinung, wobei ein Punkt, welcher auf dem DEBYE-SCHERRER-Kreis gemessen den Äquatorabstand β besitzt, einem Punkt der Lagenkugel mit einem Polabstand α entspricht, der sich aus der Beziehung

$$\cos\alpha = \cos\vartheta \cdot \sin\beta \tag{3}$$

ergibt (Mitt. I). Darin bedeutet ϑ den Glanzwinkel. Für einzelne Dehnungsgrade ist der nach (2) und (3) berechnete Intensitätsverlauf für A_0 in Abb. 6 wiedergegeben (untere ausgezogene Kurven).

Die Verteilung für die Seitenebene ist nicht durch einen geschlossenen Ausdruck darstellbar, läßt sich aber, wie im Anhang gezeigt wird, rechnerisch ermitteln. Genähert ist diese Verteilung dann vor allem für die Ebene A_3 maßgeblich, die nur einen kleinen Winkel mit der Seitenebene einschließt. Zum Intensitätsverlauf längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise von A_3 gelangt man dann wieder mittels der Beziehung (3). Die oberen der ausgezogenen Kurven in Abb. 6 geben dann den Verlauf für A_3 für einige Dehnungsgrade wieder.

Wie wir erkennen, führt die Theorie tatsächlich zu dem Ergebnis, daß die Orientierung der Blättchenebene sehr viel schneller erfolgt, als die der Seitenebene, womit — zunächst einmal qualitativ — ein Effekt erfaßt werden konnte, der bei den früheren Ansätzen unberücksichtigt geblieben ist.

Die experimentelle Prüfung der Deformationstheorie.

Eine quantitative Prüfung der eben skizzierten und im Anhang im einzelnen durchgerechneten Theorie erfolgte an Hand des in einer vorangegangenen Mitteilung niedergelegten Materials über die Untersuchung von HERMANSschen Hydratcellulosefäden[2]). Dieses entstammte einer nach einem gemeinsamen Plan durchgeführten Arbeit, in der HERMANS die Faserpräparate herstellte und KRATKY und TREER dieselben röntgenographisch untersuchten.

Die Dehnungen wurden an Fäden in verschiedenen Quellungszuständen vorgenommen. Die Anregung zu dieser Variation bot die

[1]) Bezüglich der Begriffe, welche sich auf die Röntgenuntersuchung von Polykristallen beziehen, vgl. M. POLANYI, Z. Physik **7** (1921) 149. [2]) P. H. HERMANS, O. KRATKY und R. TREER, Kolloid-Z. im Druck.

Beobachtung von HERMANS und PLATZEK[1]), daß, wie aus Messungen der Doppelbrechung sowie der Quellungsanisotropie zu schließen, bei gleicher Dehnung eine um so bessere Orientierung erzielt wird, je höher der Quellungsgrad ist, bei dem die Dehnung durchgeführt wird. Dieses Ergebnis konnte auch auf röntgenographischem Wege bestätigt werden. Wir machen es uns nun zur Aufgabe, sowohl den Ordnungsverlauf bei einem bestimmten Quellungsgrad als auch die Unterschiede in der Orientierungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Quellungsgraden quantitativ zu deuten.

Die Dehnung wurde an Fäden in folgenden Quellungszuständen vorgenommen:

1. lufttrocken,
2. nach Lufttrocknung wieder gequollen (Quellungsgrade q = etwa 2),
3. frisch aus Xanthogenat regeneriert (also noch nicht vollständig entquollen; q = etwa 6),
4. frische Xanthogenatfäden (q = etwa 12).

In den Fällen 1, 2 und 3 wurde gleich nach der Dehnung die Orientierung des kristallisierten Anteiles untersucht. Außerdem erfolgte in den Fällen 2, 3 und 4 anschließend an die Dehnung eine Trocknung an der Luft und nach dieser die Aufnahme des Röntgendiagrammes. Bei der Dehnung gemäß 1 und 4 wurde also nur im trockenen bzw. getrockneten Zustand das Röntgenbild aufgenommen, bei 2 und 3 sowohl im gequollenen Zustand als auch nach anschließender Trocknung.

Außer der Verfolgung des Ordnungsverlaufes in allen Fällen wurde bei 2 und 3 außerdem untersucht, ob die an die Dehnung anschließende Trocknung eine Orientierungsänderung bewirkt.

Die Auswertung der Diagramme erfolgte teils auf photometrischem Wege, teils visuell. Im ersteren Falle wurde der Intensitätsverlauf längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise von A_0 (Blättchenebene) sowie von A_3 (nahe der Seitenebene) vermessen, im letzteren Fall wurde im Wege des visuellen Vergleichs mit photometrierten Aufnahmen jener vom Maximum aus gerechnete Winkel α_h geschätzt, bei welchem die Intensität von A_0 auf die Hälfte ihres Höchstwertes

[1]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Kolloid-Z. **87** (1939) 296; **88** (1939) 172; **89** (1939) 344, 349; Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 260.

abgesunken ist. In der vorhergehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß eine solche Schätzung ausreichend genau ist.

Zum besseren Verständnis geben wir nochmals in großen Zügen eine Beschreibung der schon früher mitgeteilten Versuche und schließen daran den Vergleich mit der neu entwickelten Theorie an.

Serie I. Versuche an lufttrockenen Fäden.

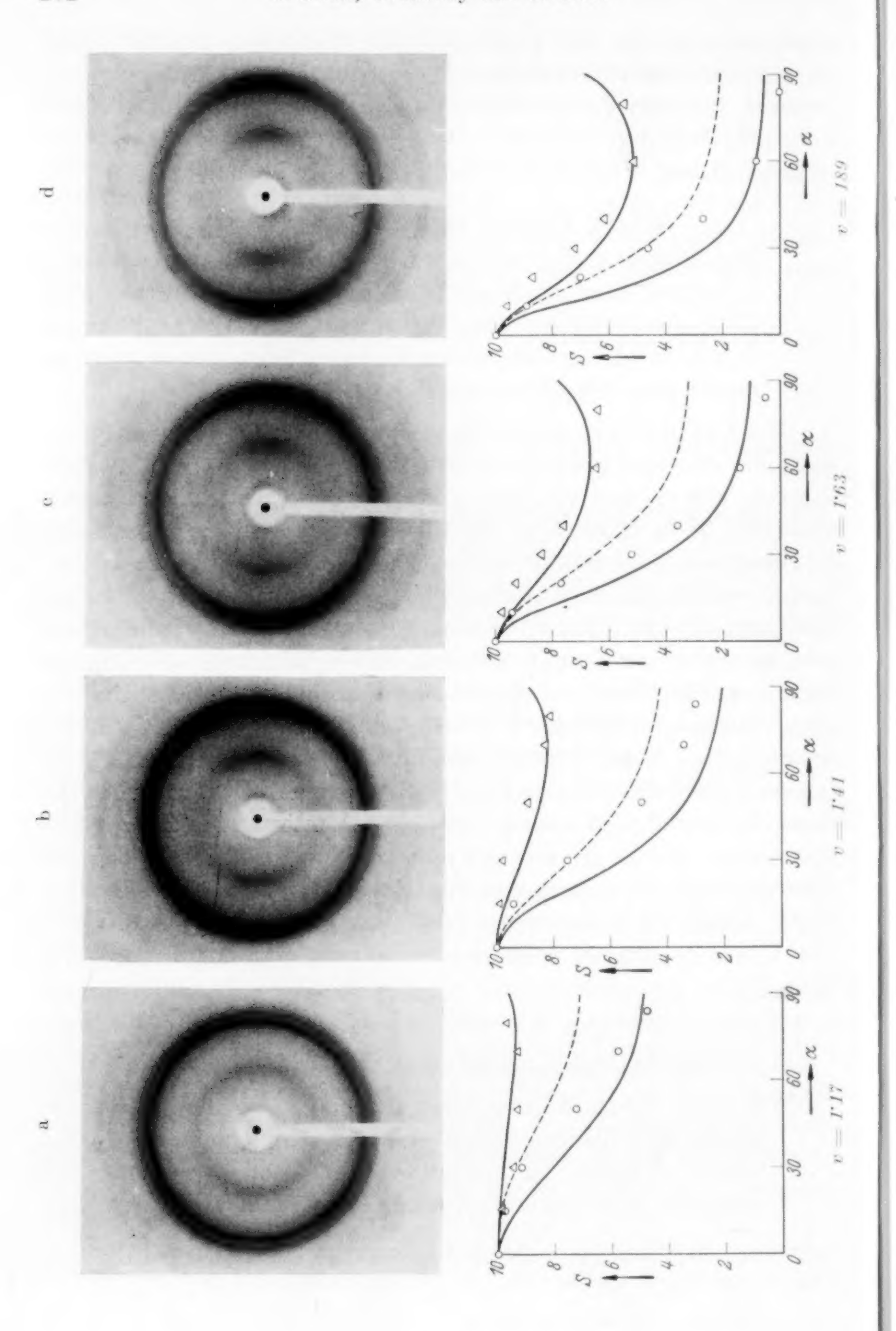
Die lufttrockenen Fäden werden im SCHOPPERschen Dynamometer auf den gewünschten Dehnungsgrad gebracht. Nach Entspannung erfolgt eine Rückschrumpfung, die nach einigen Tagen zu einem bestimmten Endwert führt. Dieser wird der Berechnung des Dehnungsgrades zugrundegelegt.

Die Abb. 6a bis 6e zeigen für solche Präparate den durch Photometrieren der Röntgendiagramme festgestellten Schwärzungsverlauf längs A_0 und A_3 und vergleichen ihn mit der Theorie. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheiten bei der Vermessung der Interferenzintensitäten[1]) durchaus befriedigend. Die Deformationstheorie, welche von den Annahmen langgestreckter, blättchenförmiger Micellen und einer affinen Verzerrung des umgebenden Mediums ausgeht, kann mithin das wirkliche Verhalten von lufttrockenen gedehnten Hydratcellulosefäden weitgehend decken. Eine übersichtliche Zusammenstellung sämtlicher Versuche gibt Tabelle 1. Sie enthält den Dehnungsgrad v, den Quellungsgrad q am Anfang und am Ende der Dehnung (bei lufttrockenen Fäden haben beide Größen natürlich den Wert 1), ferner den bereits erwähnten Halbwertwinkel α_h. Jene Einzelwerte, welche mit einem Kreuz versehen sind, wurden aus den Photometerkurven entnommen, die übrigen visuell durch Einstufung in die Reihe der vermessenen geschätzt. Die vorletzte Spalte gibt eine Größe v_a, die im folgenden noch definiert werden wird. Die letzte Spalte schließlich enthält die von HERMANS eingeführte Größe v_t, auf deren Bedeutung wir auch noch zu sprechen kommen.

Serie II. Versuche an wiedergequollenen Fäden.

Isotrope Hydratcellulosefäden läßt man in Wasser bei Zimmertemperatur quellen, dehnt sie nach Erreichung eines Endwertes langsam im AMBRONNschen Dehnungsapparat und nimmt im eingespannten Zustand unter Berieselung mit Wasser

[1]) Vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen in der Untersuchung von HERMANS, KRATKY und TREER, loc. cit.


a
b
c
d
e
f
g
h
v = 1·17
v = 1·41
v = 1·63
v = 1·89
S
α

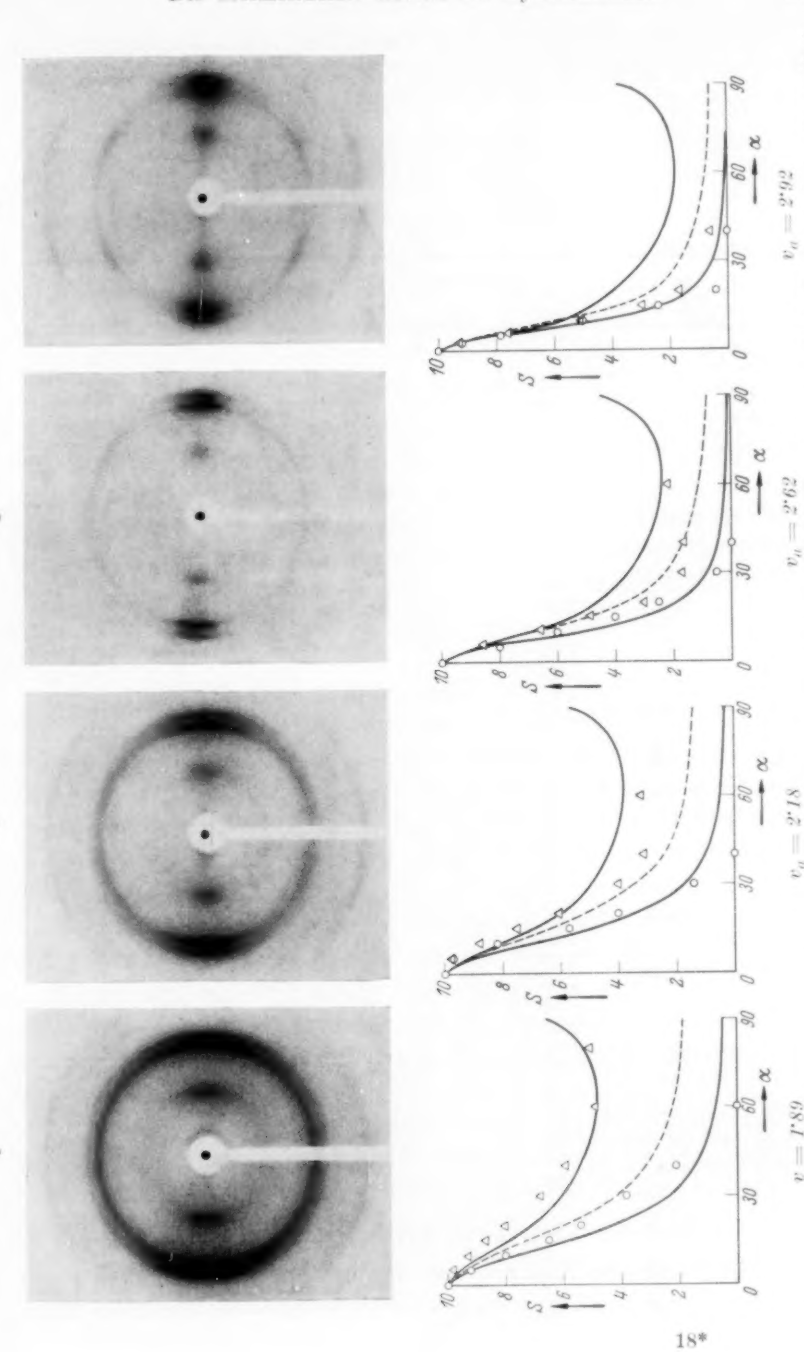


Abb. 6. Röntgendiagramme von fortschreitend gedehnten Fäden mit zugehörigem Intensitätsverlauf für A_0 und A_3, theoretisch (Kurven) und experimentell. Dabei beziehen sich die mit ○ bezeichneten Punkte auf A_0, die mit △ bezeichneten auf A_3.

das Röntgendiagramm auf. Dann wird eingespannt getrocknet und neuerlich aufgenommen. Tabelle 1 bringt sämtliche Versuchsdaten.

Der Vergleich dieser Versuche mit dem Experiment erfolgt weiter unten im Zusammenhang mit den Serien III und IV.

Tabelle 1.

Serie	v	Anfangs- q	End- q	ε_h	v_a	v_l
Serie I, lufttrocken gedehnt	1·17			75+		
	1·41			48+		
	1·63	1	1	31+	gleich v	gleich v
	1·89			27·5+		
	1·96			22·5+		
	2·05			22·5+		
Serie II, wiedergequollen gedehnt, naß aufgenommen	1·50			38+		—
	2·10			22·5		2·38
	2·32	2·16	2·16	17·5	gleich v	2·67
	2·35			17·5		2·71
	2·50			15+		2·90
Serie II, wiedergequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen	1·50			25+	1·94	1·74
	2·10	2·16	2·16	17·5	2·72	2·49
	2·32			15	3·00	2·74
	2·50			12·5+	3·24	2·92
Serie III, frisch gequollen gedehnt, naß aufgenommen	1·32	5·8	4·6	40	1·42	1·98
	1·50	5·8	4·1	27·5	1·68	2·40
	1·56	6·1	4·2	22·5	1·77	2·52
	1·66	6·1	4·0	20	1·91	2·70
	1·75	5·8	3·2	17·5	2·14	2·68
	1·92	5·8	2·7	13·5	2·50	3·14
Serie III, frisch gequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen	1·32	5·8	4·6	39	1·98	
	1·35	6·1	5·6	36	2·10	
	1·40	5·9	—	30+	2·18	
	1·50	5·8	4·1	22·5	2·40	
	1·56	6·1	4·2	21	2·52	gleich v_a
	1·66	6·1	4·0	19	2·70	
	1·75	5·8	3·2	17·5	2·86	
	1·77	5·9	—	17·5+	2·97	
	1·92	5·8	2·7	13·5	3·14	
Serie IV, als Xanthogenat gedehnt	1·32		—	22·5+	1·95	2·58
	1·85	10·5	—	12·5+	2·62	3·96
	2·20		—	10+	2·92	4·60

Serie III. Versuche an frischgequollenen Fäden.

Die frisch aus Xanthogenat regenerierten Fäden haben einen Quellungsgrad von etwa $q = 6$. Schon durch die Dehnung allein

erfolgt ein Ausquetschen von Wasser, also ein Sinken des Quellungsgrades. Von den Fäden wurden im Verlaufe der Dehnung sowohl in gequollenem Zustand als auch nach spannungsloser Trocknung Röntgenbilder hergestellt, deren eines Abb. 6f zeigt. Sämtliche Daten enthält wieder Tabelle 1.

Serie IV. Als Xanthogenat gedehnte Fäden.

Frisch gefälltes Xanthogenat wurde gedehnt, entspannt, in Cellulose verwandelt, ohne Spannung getrocknet und nun das Röntgendiagramm aufgenommen. Tabelle 1 beschreibt einige solcher Versuche und in Abb. 6g und 6h sind zwei auf diesem Wege erhaltene Diagramme dargestellt.

Nachdem wir gesehen haben, daß der Ordnungsvorgang bei Dehnung im lufttrockenen Zustand der Theorie der affinen Verzerrung folgt, werden wir daran gehen, einen Vergleich der vier Serien vorzunehmen. Dies geschieht am übersichtlichsten, wenn wir sämtliche in Tabelle 1 zusammengestellten α_h-Werte gegen den Dehnungsgrad v auftragen — Abb. 7 (S. 276) — und immer die zu einer Serie gehörigen Punkte durch einen Linienzug miteinander verbinden.

Die Abbildung erweckt beim ersten Anblick wohl den Eindruck des Fehlens einer durchgehenden Gesetzmäßigkeit. Es läßt sich aber doch erkennen, daß im großen und ganzen bei einem bestimmten Dehnungsgrad eine um so bessere Orientierung erreicht wird, je höher der Quellungsgrad bei der Dehnung ist. Wenn man also eine Ordinate in der Abbildung einzeichnet, so schneidet sie die Kurve der trocken gedehnten Fäden bei hohen α_h-Werten (schlechte Orientierung), die Kurven der als hochgequollene Cellulose und gar als Xanthogenat gedehnten Fäden meist bei niedrigeren Werten; ein Ergebnis, das qualitativ den auf Grund der Doppelbrechung und der Quellungsanisotropie von Hermans und Platzek gemachten Feststellungen entspricht[1]) und auch schon in der Mitteilung gemeinsam mit Hermans[2]) hervorgehoben wurde.

Hermans ist an Hand seiner Messungen der Quellungsanisotropie[1]) zu einem Dehnungsmaß gelangt, das er als den „auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t“ bezeichnet und das tatsächlich eine Ordnung in das gesamte Material bringt. Man hat

[1]) P. H. Hermans und P. Platzek, loc. cit. [2]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, loc. cit.

sich den Faden zu Beginn und am Ende der Dehnung getrocknet zu denken und nun die Endtrockenlänge durch die Anfangstrockenlänge zu dividieren. Der Quotient ist v_t. Trägt man nun α_h gegen v_t auf, so liegen alle Punkte auf einem sehr viel schmaleren Band als in Abb. 7 [1]); es ist also — im großen und ganzen — die Orientierung um so besser, je höher v_t ist.

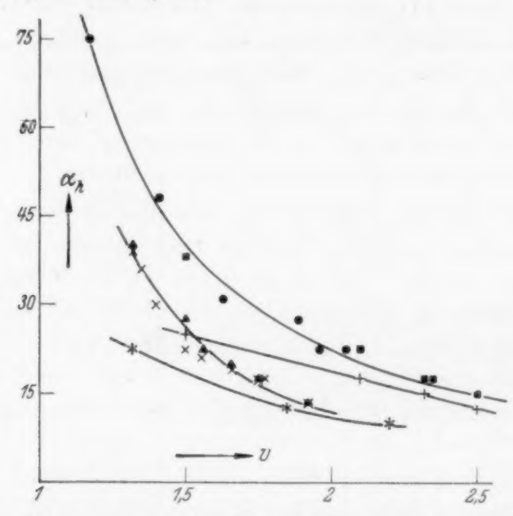


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem Dehnungsgrad v und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Zusammengehörige Punkte sind durch je eine Kurve verbunden. Die Zeichen bedeuten: ● trocken gedehnt, ■ im wiedergequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, + im wiedergequollenen Zustand gedehnt, eingespannt getrocknet, ▲ im frisch gequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, × im frisch gequollenen Zustand gedehnt, ohne Spannung getrocknet, ✱ als Xanthogenat gedehnt, ohne Spannung verwandelt und getrocknet.

Hermans gibt keine theoretische Deutung für den Zusammenhang zwischen v_t und dem Ordnungsgrad. Aus der Tatsache, daß bei Cellulosefäden v_t-Werte bis über 5 realisierbar sind, zieht er aber die Schlußfolgerung, daß micellare Netze von der Art der Abb. 3 kaum vorliegen können, denn wie von einem von uns gezeigt worden war (Mitt. III, V) läßt sich ein Netz aus starren Gliedern und flexiblen — aber undehnbaren — Scharnieren nur bis auf einen Dehnungsgrad von $v = 2$ strecken. Dann sind schon, wenn man von einem ungeordneten Netz ausgegangen ist, alle Glieder in die Dehnungsrichtung

[1]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. im Druck.

hineingedreht. Nun läßt wohl die Annahme einer zusätzlichen Streckbarkeit der Scharniere die Deutung einer merklich höheren gesamten Dehnbarkeit zu; es sei aber — so schließt HERMANS — ziemlich verfehlt, ein Modell zu benützen, das zunächst nur eine Dehnbarkeit von $v = 2$ (d. i. 100% Dehnung) erlaubt und es hinterher durch „Korrekturen" so abzuändern, daß es einen Dehnungsgrad von $v = 5$ (d. i. 400% Dehnung) möglich macht. HERMANS kommt zum Ergebnis, daß die von dem einen von uns seinerzeit in Vorschlag gebrachte Vorstellung der Netzstruktur fallen zu lassen sei und die Frage des Deformationsmechanismus noch offen bleiben müsse.

Dieser Auslegung der Versuche ist vor allem entgegenzuhalten, daß sich die Aussagen über die maximale Dehnbarkeit eines Netzes nur auf die tatsächlichen Dehnungsgrade v beziehen. Diese übersteigen aber meist nicht den Wert $v = 2{\cdot}50$ (d. i. 150% Dehnung). Nach HERMANS ist es möglich, unter bestimmten Versuchsbedingungen auf einen „echten" maximalen Dehnungsgrad von 200% zu kommen, der dann wohl die äußerste Grenze darstellt. Damit sind aber die Anforderungen an die Streckbarkeit der Scharniere schon wesentlich reduziert; wir werden im folgenden außerdem zeigen können, daß sich gerade dieses Maß der maximalen Streckbarkeit in ganz plausibler Weise ergibt. Es handelt sich dabei durchaus nicht um eine Zusatzannahme, welche dem Schema gewaltsam aufgezwungen wird, sondern es liegt die Dehnbarkeit der amorphen Zwischenbereiche — wie wohl der Anblick der Abb. 3 deutlich macht — im Wesen der ganzen Vorstellung.

Unsere Theorie der affinen Verzerrung führt nun zwanglos zu einer anderen Größe v_a, die wir als „Äquivalenzdehnungsgrad" bezeichnen wollen und die nach der Beziehung berechenbar ist:

$$v_a = v \sqrt[3]{\frac{q_a}{q_e}}, \tag{4}$$

wobei v den gewöhnlichen Dehnungsgrad bezeichnet, q_a den Quellungsgrad am Anfaug der Dehnung wie in Tabelle 1 und q_e den Quellungsgrad im Zustand, dessen Ordnung untersucht werden soll, also den Quellungsgrad bei Herstellung der Röntgenaufnahme; mit dem Endquellungsgrad der Tabelle 1 ist er nur identisch, wenn nach der Dehnung keine Trocknung erfolgt. Die Bedeutung von v_a ist leicht zu verstehen. Betrachten wir einen Faden der Serie III, wo während der Dehnung eine teilweise Entquellung erfolgt. Ein aus dem ungedehnten Faden herausgeschnittener Quader habe die Kantenlänge l_1.

Würde die Streckung zu einem Quader von der Länge l_2 bei konstantem Volumen erfolgen, so wäre der in die Beziehung (2) zur Berechnung der Orientierung von A_0 einzusetzende Dehnungsgrad gegeben durch $v = l_2/l_1$. Wenn nun tatsächlich bei der Dehnung auf l_2 eine Volumverminderung erfolgt, also ein dünnerer Quader derselben Länge l_2 zustande kommt, so müssen wir in Betracht ziehen, daß gegenüber der volumkonstanten Dehnung eine seitliche Zusammendrückung stattfindet. Wie leicht einzusehen, ist damit eine zusätzliche Orientierung verbunden, und zwar von solcher Größe, als hätte man bei konstantem Volumen auf mehr als v, nämlich auf einen Wert v_a gedehnt, der, wie im Anhang gezeigt wird, der Beziehung (4) folgt. Während also v lediglich für eine bei konstantem Volumen erfolgende Dehnung ein unmittelbar verwendbares Orientierungsmaß darstellt, berücksichtigt v_a sowohl die Veränderung der Länge als auch des Volumens bei der Dehnung und ist in diesem allgemeinen Fall an Stelle von v zu verwenden. Nur im speziellen Fall volumkonstanter Dehnung ist es mit diesem identisch.

Wir wollen unter Verwendung dieser Größe v_a den Vergleich der vier Serien vornehmen. Der vollständige Intensitätsverlauf von A_0 und A_3 ist in Abb. 6 für die Fäden der Serie I und einzelne Fäden der Serien III und IV ersichtlich. Während für die trocken gedehnten Fäden die bereits besprochene gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie besteht, liegen bei den Fäden der Serie IV, welche die besten überhaupt beobachteten Orientierungen zeigen, merkliche Abweichungen vor, die durch Versuchsfehler bei der Vermessung der Diagramme nicht erklärt werden können. Die Orientierung erfolgt etwas zu rasch, und der von der Theorie verlangte Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 fehlt weitgehend. Da gerade bei Serie IV die „Vorgeschichte" des Präparats verhältnismäßig kompliziert ist, und der Einfluß namentlich der chemischen Umwandlung auf die Orientierung der Teilchen nicht ohne weiteres zu überblicken ist, wollen wir vorläufig von einer Diskussion dieses Punktes absehen.

Bei den anderen Aufnahmen verzichten wir darauf, den Intensitätsverlauf längs A_0 und A_3 dem theoretisch zu erwartenden gegenüberzustellen. Wir erhalten schon einen ausreichenden Überblick, wenn wir die α_h-Werte für A_0 aus Tabelle 1 mit den theoretisch unter Zugrundelegung der v_a-Werte berechneten vergleichen. Abb. 8 zeigt dann, daß alle Meßpunkte von Fäden, die im Anschluß an die Dehnung

ohne einen zwischengeschalteten Trocknungsprozeß gleich aufgenommen wurden, sich durchweg ziemlich gut an die theoretische Kurve anschließen, während in den Fällen, wo nach der Dehnung eine Trocknung erfolgte, die Punkte meist erheblich entfernt von der theoretischen Kurve liegen.

Unsere Theorie der affinen Verzerrung gibt also den Orientierungsverlauf beim Dehnungsvorgang **selbst** befriedigend wieder und erfaßt richtig sowohl den Einfluß der Verlängerung durch die Dehnung als auch gegebenenfalls der Volumverminderung durch die Entquellung. Sie gibt schließlich, wie für die trocken gedehnten Fäden durch Abb. 6a bis e belegt wurde, auch den **Unterschied** in der Orientierungsgeschwindigkeit verschiedener paratroper Ebenen innerhalb der Fehlergrenzen wieder.

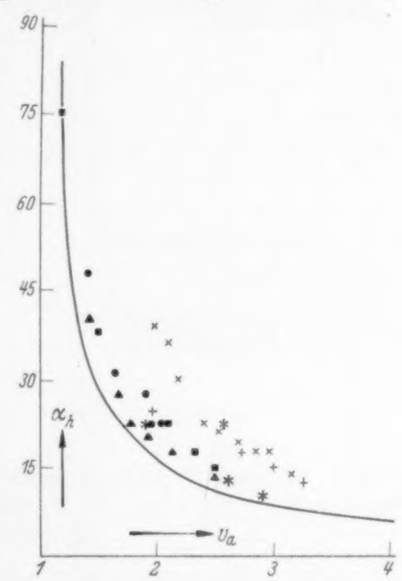


Abb. 8. Zusammenhang zwischen dem Äquivalenz-Dehnungsgrad v_a und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Die gezeichnete Kurve entspricht der Theorie. Die Zeichen für die Meßpunkte haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 7.

Hingegen erfolgt beim Trocknungsvorgang, der wesentlich zu einer Verminderung der **Fadendicke** führt, tatsächlich im allgemeinen keine so starke Orientierungsverbesserung, wie sie sich bei Vorliegen einer affinen Deformation ergeben würde: in Abb. 8 liegen die Punkte der Fäden, die nach der Dehnung getrocknet wurden, meist zu hoch. Man darf also die Dimensionsveränderungen beim Trocknen nicht ohne weiteres als affine Verzerrungen auffassen, eine Tatsache, für welche auch plausible Gründe angeführt werden können. Wir wollen uns aber in diesem Zusammenhang einfach mit der Feststellung begnügen.

Die Vereinigung der Netzvorstellung und der Theorie der affinen Verzerrung.

Die Dehnungsvorgänge an Fäden aller Quellungszustände können nach obigem hinsichtlich der Orientierungsvorgänge so behandelt

werden, daß man eine affine Verzerrung des Raumes zugrundelegt und die Bewegung ausrechnet, welche dabei die blättchenförmigen, in ihre Umgebung eingebetteten starren Micellen vollführen. Wie schon angedeutet wurde, beinhaltet eine solche Vorstellung die Annahme, daß zwei Micellen, die in gleicher Richtung[1]) hintereinander liegen, sich bei einer größeren Dehnung stets voneinander entfernen.

Wir überblicken die Vorgänge leicht an Hand von Abb. 9, welche die Verhältnisse für den analogen zweidimensionalen Fall veranschaulicht. In Abb. 9a ist um zwei aufeinanderfolgende Micellen je ein aus dem Körper herausgegriffenes Rechteck gezeichnet. Bei fortschreitender Dehnung durchlaufen die Rechtecke dann die in Abb. 9b und 9c dargestellte Gestalt. Die Theorie der affinen Deformation beinhaltet

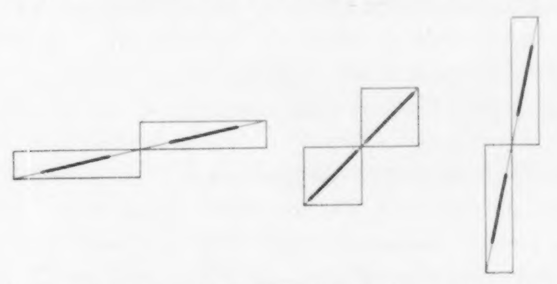


Abb. 9. Bei affiner Verzerrung der Rechtecke verringert sich zunächst die Entfernung der auf den Diagonalen sitzenden Stäbchen, um sich im weiteren Verlauf wieder zu vergrößern.

nun die Aussage, daß die zu Beginn der Deformation in der Mitte der Diagonale liegende Micelle bei der Verzerrung des Rechteckes der Richtung seiner Diagonale folgen müsse und die Mittelpunkte von Diagonale und Micelle in Deckung bleiben. Man erkennt dann, daß der Abstand der Micellen zunächst kleiner wird — bis sie 45° mit der Dehnungsrichtung einschließen — und dann wieder anwächst. Für jene Micellen, die zu Beginn der Dehnung große Winkel mit der Dehnungsrichtung bilden, wird also zunächst eine Stauchung eintreten; doch wird es bei fortschreitender Dehnung schließlich durch-

[1]) Daß benachbarte Micellen eine fast gleiche Richtung haben, ist auch im ungeordneten, also ungedehnten Faden nicht die Ausnahme, sondern die Regel. Das diesen Umstand kennzeichnende Prinzip von der „Ordnung in kleinsten Bereichen“ (Mitt. II) hat sich namentlich bei der Deutung polarisationsoptischer Meßergebnisse bewährt (VI. und VIII. Mitt.), vgl. auch P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83** (1938) 71.

weg dazu kommen, daß hintereinander liegende Micellen sich voneinander entfernen. Wir müssen also den amorphen Zwischenbereichen ganz allgemein Stauch- und Dehnbarkeit zuschreiben.

Man wird aber auch die Möglichkeit in den Kreis der Betrachtung ziehen müssen, daß trotz gehemmter Beweglichkeit der Scharniere, wie sie bei getrockneten Fäden wohl angenommen werden muß, eine Dehnung stattfinden kann. Dazu hat man nur anzunehmen, daß unter Störung der streng affinen Verzerrung in kleinsten Gebieten eine gegenseitige Kompensation dieser positiven und negativen Abstandsänderungen erfolgt. Sowie natürlich alle Micellen einigermaßen gut orientiert sind, ist eine Kompensation nicht mehr möglich, und man muß dann an eine Grenze der Dehnbarkeit gelangen. Mit dieser Vorstellung, die — als nicht unmittelbar beweisbar — zunächst nur mit Vorbehalt erwähnt sei, kann man die maximale Dehnbarkeit des trockenen Fadens von etwa 100% durchaus plausibel machen.

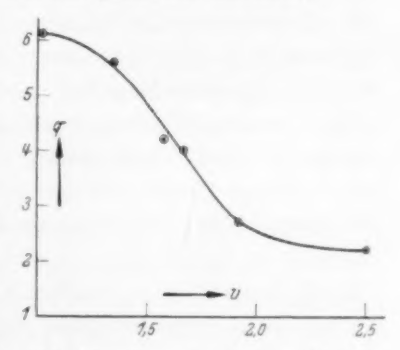


Abb. 10. Zusammenhang zwischen Dehnungsgrad v und Quellungsgrad q bei frisch gefällten Fäden.

Mit dem Gesagten in Einklang steht die Tatsache, daß nach Beobachtungen von HERMANS[1]) Fäden, die im trockenen Zustand gedehnt wurden, ihre technische Brauchbarkeit, d. h. ihre Festigkeit, sehr weitgehend eingebüßt haben. Im nicht gequollenen System, wo auch in den Scharnieren die Fadenmoleküle sicher an vielen Stellen miteinander in Berührung gekommen sind und ihre Beweglichkeit daher sehr stark beeinträchtigt ist, stellen Dehnungen und Stauchungen, wie sie in einem gewissen Ausmaß dennoch stattfinden werden, eine Gewaltsamkeit dar, die zu vielfachen submikroskopischen Bruchstellen im Gefüge führen wird. Auch der erwähnte Volumausgleich ist in einem so „eingefrorenen" System nicht ohne das Auftreten starker innerer Spannungen denkbar, die ebenfalls eine Schädigung bewirken können.

Besonders überzeugend sind die Folgerungen aus dem Vorhandensein einer Netzstruktur, wenn wir die affine Verzerrung einem hochgequollenen Faden aufprägen. Wie mehrfach erwähnt wurde, quetscht ein solcher Faden beim Dehnen Quellungsmittel aus. Abb. 10

[1]) P. H. HERMANS, Kolloid-Z. **86** (1939) 107.

stellt den aus Tabelle 1 entnommenen und durch eine weitere Messung ergänzten Zusammenhang von Dehnungsgrad v und Quellungsgrad q für fortschreitende Dehnung dar. Der Quellungsgrad sinkt danach von 5·8 auf 2·2, d. h. die im Faden enthaltenen Wasservolumina am Anfang und am Ende der Dehnung verhalten sich wie

$$(5{\cdot}8-1):(2{\cdot}2-1)=4:1.$$

Drei Viertel des enthaltenen Wassers wurden also durch einfaches Dehnen entfernt. Aus dem Bild des hochgequollenen Fadens ist diese Erscheinung durchaus verständlich. Denn die ballonartig aufgequollenen Scharniere müssen bei der Streckung, die mit der Abstandsvergrößerung aufeinanderfolgender Micellen Hand in Hand geht, einen großen Teil ihres Quellungswassers ausquetschen.

Auch für die bei 200% liegende Grenze der Dehnbarkeit bei sehr hoch gequollenen Fäden läßt sich aus unserer Vorstellung von der Netzstruktur eine plausible Erklärung geben. Wir denken uns dazu das Hineindrehen der Micellen in die Dehnungsrichtung und die mit der Dehnung der Scharniere verbundene Abstandsvergrößerung aufeinanderfolgender Micellen nicht, wie es tatsächlich geschieht, gleichzeitig, sondern hintereinander vorgenommen. Das Hineindrehen allein würde zu einer Verlängerung um 100%, also von einer Länge von 100 auf eine Länge von 200 führen. Sind nun die Zwischenbereiche im Mittel sehr viel größer als die kristallinen Bereiche und sind sie optimal — kugelförmig — aufgequollen, so braucht man zur vollständigen Streckung der die „Kugeloberflächen" bildenden Celluloseketten einen Dehnungsgrad, der sich sofort aus dem Verhältnis von halbem Umfang zum Durchmesser des Kreises ergibt:

$$v=\frac{r\pi}{2r}=1{\cdot}57\ldots$$

Der bereits 200 Einheiten lange Faden kann also auf $200\cdot 1{\cdot}57 \doteq 300$ weiter gedehnt werden. Die Gesamtdehnung — von 100 bis etwa 300 — beträgt also 200%.

Wenn diese Hinweise auch nur vorläufiger Natur sind und mehr schematisch als quantitativ aufgefaßt werden müssen, so liefern sie immerhin auf Grundlage der Netzvorstellung und der Theorie der affinen Verzerrung eine zwanglose Erklärung für eine Reihe von charakteristischen Merkmalen im Verhalten der Cellulosefäden bei der Deformation.

In vorhergehenden Mitteilungen (III, V, VI, VII) war versucht worden, die Ordnungsvorgänge beim Dehnen von Hydratcellulose-

fäden auf Grundlage des damals so benannten II. Grenzfalles zu deuten. Darunter wurde ein Verhalten bei der Deformation verstanden, das auf einen netzartigen Zusammenhalt der kristallinen Bereiche schließen läßt. Die Theorie dieses Modelles führte zu dem bereits erwähnten Ergebnis, daß beim Vorhandensein von flexiblen, jedoch undehnbaren Verbindungselementen — Scharnieren — zwischen den starren Micellen die Dehnbarkeit den Betrag von 100% nicht übersteigen kann. Bald erwies es sich als notwendig, den Scharnieren eine Dehnbarkeit zuzuschreiben, wie es ja die damals entwickelte der Abb. 3 entsprechende Vorstellung zwanglos zuließ. Nicht von vornherein angebbar war die sogenannte „Geschwindigkeitsfunktion", worunter eine Beziehung verstanden wurde zwischen dem Winkel α der einzelnen Micellen mit der Dehnungsrichtung und der relativen Geschwindigkeit, mit welcher sie sich bei der Deformation in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Am plausibelsten schien es, die Geschwindigkeit proportional $\sin \alpha$ anzunehmen („Sinusansatz"). Es war zu erwarten, daß der berechnete Orientierungsverlauf nicht sehr empfindlich auf die spezielle Form dieser Funktion reagiert.

Jedenfalls konnte mit dem Sinusansatz der Intensitätsverlauf von A_0 bei fortschreitender Dehnung trockener Fäden in großen Zügen wiedergegeben werden.

Immerhin bleiben nennenswerte Diskrepanzen bestehen, und zwar:

1. Die Micellen, welche zu Beginn der Dehnung große Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen, orientieren sich zu langsam.

2. Der Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 (rasch) und A_3 (langsam) konnte nicht gedeutet werden.

Das Zustandekommen der ersten Abweichung ließ sich formal so erklären[1]), daß die Geschwindigkeitsfunktion nicht wie der Sinus bis $\alpha = 90°$ ansteigt (Kurve 1 in Abb. 11, S. 284), sondern bei großen Winkeln wieder abfällt. Ein in Mitt. V entwickelter Formalismus gestattet sogar aus dem Intensitätsverlauf bei verschiedenen Dehnungsgraden umgekehrt auf die Geschwindigkeitsfunktion zu schließen. Die Anwendung auf A_0 führte zur Kurve 3 in Abb. 11, die tatsächlich einen Wiederabfall bei großen Winkeln zeigt.

Wenn man nun andererseits für den Fall affiner Verzerrung der Umgebung eines Teilchens die in gleicher Weise definierte Geschwindigkeitsfunktion ausrechnet, so kommt man sowohl bei stäbchen-

[1]) Dissertation TREER, Universität Wien 1939.

förmigen als auch bei blättchenförmigen Micellen zu der mit 3 sehr ähnlichen Kurve 2 in Abb. 11. Man kann also feststellen, daß die Geschwindigkeitsverhältnisse, wie sie sich unter Zugrundelegung der Netzvorstellung aus den Versuchen ergeben, mit denen der affinen Deformation weitgehend übereinstimmen. Wenn seinerzeit dennoch nicht ohne weiteres auf das Vorliegen einer affinen Verzerrung geschlossen worden war, so hatte das darin seinen Grund, daß die aus A_0 erschlossenen Drehgeschwindigkeiten für alle Micellen im Verhältnis zur Dehnung größer waren, als bei affiner Verzerrung erwartet werden konnte. Diese Unstimmigkeit fällt aber sofort weg, wenn wir die zweite der Diskrepanzen, nämlich den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 auf ihre Ursache zurückführen: die vom Stäbchen stark abweichende Blättchengestalt. Diese bewirkt ja, wie wir oben gezeigt haben, daß sich A_0 rascher orientiert als bei Stäbchenform. Bei Berücksichtigung der blättchenförmigen Gestalt wird man also auch bei einer auf Basis der Netzstruktur geführten Betrachtung zur Vorstellung der affinen Verzerrung zurückgeführt. Wir können dieses Ergebnis auch so formulieren, daß die affine Verzerrung mit der Vorstellung eines netzartigen Zusammenhanges der Micellen durchaus verträglich ist. Wenn die Geschwindigkeitsfunktion eine ganz bestimmte Form hat — Kurve 2 in Abb. 11 — und mit der Orientierung ganz bestimmte Abstandsänderungen der Micellen verbunden sind, wie wir sie uns an Hand der Abb. 9 plausibel machten, so liegt formal eine affine Verzerrung vor. Das durchgängige Auftreten derselben bei fast allen unseren Versuchen läßt erkennen, daß sie als der natürlichste Deformationsmechanismus betrachtet werden darf. Die Begrenzung der Abstandsänderungen zufolge der Netzstruktur bedingt allerdings ein Ende der Dehnbarkeit meist vor Erzielung einer annähernd idealen Orientierung.

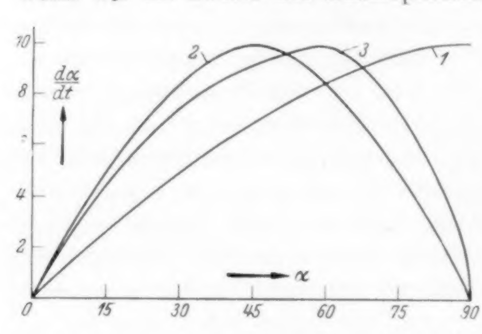


Abb. 11. Relative Drehungsgeschwindigkeit der Micellen $d\alpha/dt$ als Funktion ihres Winkels α mit der Dehnungsrichtung, und zwar für den Sinusansatz (Kurve 1), die streng affine Verzerrung (Kurve 2) und nach dem Experiment (Kurve 3).

Überblicken wir die Ergebnisse, so kommen wir zur Aussage, daß das Verhalten der HERMANSschen Hydratcellulosefäden bei der Deformation erst mit Hilfe der beiden in ein Bild zusammengefaßten „Grenzfälle" eine befriedigende Deutung erfahren konnte. Die vorhergehenden Untersuchungen dieser Reihe waren wohl schon nahe an diese Auffassung herangekommen, doch blieben noch Unzulänglichkeiten, die erst durch die Berücksichtigung des einen Umstandes beseitigt werden konnten, der früher in seiner Bedeutung unterschätzt worden war: die ausgeprägt blättchenförmige Micellgestalt.

Natürlich bleiben auch heute noch Unsicherheiten bestehen, die vor allem in schwierig zu beseitigenden Mängeln experimenteller Natur ihre Ursache haben; doch scheint es nunmehr möglich, das Gesamtverhalten ohne prinzipielle Schwierigkeiten zu deuten.

Wenn auch nicht in allen Punkten eine volle Übereinstimmung mit den Auffassungen von HERMANS erzielt werden konnte, so ist doch hervorzuheben, daß durch das Eingreifen dieses Forschers in das Arbeitsgebiet der übermolekularen Cellulosestruktur dieses einen nachhaltigen und entscheidenden Auftrieb erfahren hat. HERMANS hat zunächst die Herstellung der isotropen und hochdehnbaren Hydratcellulosefäden gelehrt und ihre Bedeutung ins rechte Licht gerückt. Damit wurden viele Experimente zur Prüfung und Weiterentwicklung bestehender Ansätze erst möglich. Aber auch seine ideenreichen Untersuchungen an diesem Material haben ungemein fördernd und anregend gewirkt. Und schließlich entstammen die hier diskutierten Experimente einer mit diesem Forscher gemeinsam unternommenen Untersuchung[1]).

Anhang.

Theorie der Orientierungsvorgänge langgestreckter blättchenförmiger Teilchen, deren Umgebung affin verzerrt wird.

Läßt man monochromatisches Röntgenlicht durch einen ungedehnten Film aus Cellulose oder einem Cellulosederivat fallen, so erscheint auf der hinter dem Film aufgestellten photographischen Platte ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm, ein Bild also, wie es von einem Kristallpulver geliefert wird, konzentrische Kreise, deren Radien — von einem konstanten Apparaturfaktor abgesehen — den Netzebenenabständen des den Effekt bedingenden Atomgitters, ge-

[1]) P. H. HERMANS, O. KRATKY und R. TREER, loc. cit.

messen in der Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes, nahezu reziprok sind. Dehnt man den Cellulosefilm jedoch, so geht bei fortschreitender Dehnung das Debye-Scherer-Diagramm mehr und mehr in ein sogenanntes Faserdiagramm über, d. h. die Schwärzungsintensität der Debye-Scherrer-Kreise zieht sich auf jedem Kreis mehr und mehr in einzelne symmetrisch liegende Punkte zusammen, so daß schließlich von jedem Kreis nur zwei oder vier Punkte übrig bleiben. Derartige Faserdiagramme werden von einer Mannigfaltigkeit von Kriställchen dann geliefert, wenn eine ausgezeichnete Richtung vorhanden ist, nach der die einzelnen Kristallite irgendwie orientiert sind. Die Tatsache, daß mit zunehmender Dehnung eine derartige Orientierung in Erscheinung tritt, legte den Versuch nahe, so zu rechnen, als wären die Kristallite oder Micellen der Cellulose Stäbchen, die in ein amorphes Medium eingebettet, sich bei dessen Dehnung mehr und mehr in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Das „Wie" liegt auf der Hand. Es werden die Stäbchen von dem umgebenden Medium mitgenommen, wobei ein Gleiten des Mediums an den Stäbchen in beiden Richtungen von der Mitte her nur in dem Maße stattfindet, als es durch die Starrheit der Stäbchen bedingt ist. Bei jeder affinen Verzerrung des Raumes, die wir bei den in Frage kommenden Dehnungen als vorliegend annehmen dürfen, d. h. bei jeder Raumverzerrung, bei der alle Abstände in der x-Richtung ver-a-facht, in der y-Richtung ver-b-facht und in der z-Richtung ver-c-facht werden (a, b, c beliebige positive ganze oder gebrochene Zahlen), bleiben gerade Linien gerade Linien und Ebenen bleiben Ebenen. Ein Stäbchen, das in einen solchen Raum eingebettet ist, wird bei einer derartigen Verzerrung mit der Geraden, in der es sich befindet, fortgetragen, und sofern die Gerade eine Drehung erfährt, auch mit ihr gedreht. Haben wir beispielsweise eine Dehnung nur in der z-Richtung auf das v-fache, so wird aus einer Kugel um den Nullpunkt ein in der z-Richtung gestrecktes Rotationsellipsoid und aus einem Bündel von Strahlen, die gleichmäßig über alle Richtungen verteilt, vom Nullpunkt zu allen Punkten jener Kugel hinführen, ein zur z-Achse hin zusammengedrängtes Strahlenbündel.

Mathematisch sieht die Sache so aus:

Bei einer Dehnung in der z-Richtung auf das v-fache wird aus dem Vektor

$$\mathfrak{x} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases},$$

der vom Nullpunkt zum Punkt x, y, z hinführt, der Vektor

$$\bar{\mathfrak{x}} = \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} . \tag{1}$$

Da wir uns nur für die Änderung von Richtungen durch die Dehnung interessieren, verlegen wir den Endpunkt x, y, z des Vektors auf die Einheitskugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ und den Richtungspunkt $\mathfrak{x}^*$ für den Vektor $\mathfrak{x}$ ebenfalls.

Letzterer ist

$$\mathfrak{x}^* = \frac{\bar{\mathfrak{x}}}{|\bar{\mathfrak{x}}|} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + v^2 z^2}} \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{1 + (v^2 - 1) z^2}} \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} . \tag{2}$$

Mit anderen Worten: Ein Richtungspunkt auf der Einheitskugel in der Höhe z über der Äquatorebene wird durch die Dehnung in einen Richtungspunkt in der Höhe

$$z^* = \frac{vz}{\sqrt{1 + (v^2 - 1) z^2}} \tag{3}$$

übergeführt.

Setzen wir voraus, daß vor der Dehnung die Richtungspunkte über die ganze Kugel gleichmäßig verteilt waren (Dichte 1), so lagen in einer Kugelzone von der Höhe dz soviele Richtungspunkte, wie diese Zone Flächengröße hat, d. h. $2\pi dz$. Da dz in dz^* übergeht, die Zonenfläche $2\pi dz$ also in die Zonenfläche $2\pi dz^*$, so ist die Dichte in dieser letzteren Zone nach erfolgter Dehnung demnach gleich:

$$2\pi dz : 2\pi dz^* = dz/dz^* .$$

Wir wollen festhalten: Die Dichte an Repräsentationspunkten in der Zone zwischen den Ebenen $z = z^*$ und $z = z^* + dz^*$ ist zahlenmäßig gleich dem Differentialquotienten dz/dz^*, wenn die Dichte vor der Dehnung auf der ganzen Lagenkugel gleich eins war

$$\boldsymbol{F(z^*) = \frac{dz^*}{dz}} . \tag{4}$$

Aus $\quad z^* = \frac{vz}{\sqrt{1 + (v^2 - 1) z^2}} \quad$ folgt $\quad z = \frac{z^*}{\sqrt{v^2 - (v^2 - 1) z^{*2}}}$

und daraus:

$$\frac{dz^*}{dz} = \frac{v^2}{\{v^2 - (v^2 - 1) z^{*2}\}^{3/2}} . \tag{5}$$

Die Dichte F an Repräsentationspunkten der Stäbchenrichtung auf der Lagenkugel nach einer Dehnung in der z-Richtung auf das v-fache bei Beibehaltung der Abstände in der x- und y-Richtung nimmt dem-

nach mit wachsendem z^*, d. h. gegen den Pol hin, zu, gemäß der Formel

$$F(z^*) = \frac{v^2}{\{v^2 - (v^2 - 1) z^{*2}\}^{3/2}}, \tag{6}$$

oder wenn man statt z^* den Polabstand α einführt, $z^* = \cos\alpha$, so wird

$$F_\alpha = \frac{v^2}{\{1 + (v^2 - 1)\sin^2\alpha\}^{3/2}}. \tag{7}$$

Setzt man den Fall, daß mit einer Dehnung in der z-Richtung auf das v-fache eine Schrumpfung in der x- und y-Richtung auf das $1/\sqrt{v}$-fache Hand in Hand geht, so daß das Volumen bei der Dehnung ungeändert bleibt, so wird aus $\mathfrak{x} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$

$$\bar{\mathfrak{x}} = \begin{cases} x/\sqrt{v} \\ y/\sqrt{v} \\ vz \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{v}} \begin{cases} x \\ y \\ v^{3/2} z \end{cases}. \tag{8}$$

Der Faktor $1/\sqrt{v}$, der vor allen drei Komponenten steht, ist für die Richtung des Vektors $\mathfrak{x}$, für die wir uns allein interessieren, belanglos. Die Wirkung einer derartigen Dehnung auf die Orientierung der Kristallstäbchen ist demnach die gleiche wie bei einer nur in der z-Richtung stattfindenden Dehnung auf das $v^{3/2}$-fache. Die Verteilung der Richtungen über die Kugel nach einer solchen volumtreuen Verzerrung geht aus der Formel (7) hervor, wenn man dort v durch $v^{3/2}$ ersetzt.

$$F_1(\alpha) = \frac{v^3}{\{1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha\}^{3/2}}. \tag{7a}$$

Dies ist die von KRATKY für diesen Fall auf anderem Wege gefundene Formel (Mitt. I).

Angenommen, es würde mit einer Dehnung in der z-Richtung auf das v-fache nicht eine Schrumpfung in der x- und y-Richtung auf das $1:\sqrt{v}$-fache, sondern eine stärkere Schrumpfung Hand in Hand gehen, wie man das bei gequollenen Cellulosefäden beobachten kann, etwa eine Schrumpfung auf $1/a$, so wird:

$$\bar{\mathfrak{x}} = \begin{cases} x/a \\ y/a \\ vz \end{cases} = \frac{1}{a} \begin{cases} x \\ y \\ avz \end{cases} \tag{8a}$$

Vergleicht man dies mit (8), so sieht man unmittelbar, daß eine solche Dehnung, was die Orientierung der Micellen anbetrifft, einer volumtreuen Dehnung v_a äquivalent ist, die mit der tatsächlichen Dehnung v und der Schrumpfung $1:a$ durch die Beziehung zusammenhängt: $v_a^{3/2} = av$. Führt man den Quellungsgrad q_a vor und q_e nach der Dehnung

ein, so gilt, da die Quellungsgrade sich wie die Volumina verhalten: $q_e : q_a = v/a^2 : 1$, somit $a = \{v \cdot q_a/q_e\}^{1/2}$ und $v_a^{3/2} = v^{3/2} \cdot (q_a/q_e)^{1/2}$, d. h.

$$v_a = v \sqrt[3]{\frac{q_a}{q_e}}. \tag{9}$$

Die Vorstellung von der Stäbchenform der Kristallite hat die Änderung des Röntgendiagrammes mit der Dehnung in mancher Hinsicht zu erklären vermocht, in anderer jedoch nicht. Insbesondere bleibt, wie im vorhergehenden schon ausgeführt, eine Tatsache unerklärt und im Widerspruch mit der Stäbchenvorstellung, die Tatsache nämlich, daß verschiedene „paratrope" Netzebenen, das sind Ebenen, die die Richtung der Stäbchenachse enthalten, im Röntgenbild hinsichtlich des Dehnungseffektes nicht das gleiche, sondern verschiedenes Verhalten zeigen. Während am Debye-Scherrer-Kreis der einen von diesen paratropen Ebenen schon eine verhältnismäßig kleine Dehnung des Fadens erkennbar wird, scheint die dazu etwa senkrechte paratrope Netzebene noch ziemlich lange in fast völliger Unordnung zu verharren, bis endlich bei fortschreitender Dehnung auch bei ihr ein deutlicher Orientierungseffekt in Erscheinung tritt. Ein Blick auf Abb. 6 bestätigt das. Die in der horizontalen Achse liegenden Reflexe rühren von paratropen Netzebenen her. Die zu den beiden äußeren, sich nur langsam verändernden Kreisen gehörigen Netzebenen, oder genauer gesagt Netzebenenscharen, stehen auf der zu dem inneren Kreise gehörenden Netzebenenschar nahezu senkrecht; sie orientieren sich, wie man sieht, bei fortschreitender Dehnung wesentlich langsamer als die erstere.

Dieses Verhalten zwingt zu der Annahme, daß in den Kristalliten nicht nur eine ausgezeichnete Richtung, die Stäbchenrichtung, vorhanden ist, daß es vielmehr auch senkrecht zu dieser noch eine ausgezeichnete Richtung gibt. Mit anderen Worten, die in das amorphe Medium eingebettet gedachten Kristallite haben nicht Stäbchenform, sondern Lamellenform.

Es soll nun untersucht werden, wie solche Lamellen, deren Breite klein gegen die Länge und deren Dicke klein gegen die Breite ist, auf eine Dehnung reagieren.

Wie früher die Stäbchen so verlegen wir jetzt die Lamellen in den Nullpunkt unseres Koordinatensystems, derart, daß der Nullpunkt in einer solchen Lamelle drinnenliegt und auch die Längsrichtung der Lamelle ein vom Nullpunkt ausgehender Vektor ist. Es mag noch bemerkt werden, daß hierin keine Spezialisierung liegt. Denn wenn man ein Stäbchen oder eine Lamelle parallel zu sich an

irgendeine Stelle des Raumes verschiebt, so wird dadurch die Orientierungsänderung, die es durch eine affine Raumverzerrung erfährt, in keiner Weise beeinflußt. Bei solchen Dehnungen ist kein Punkt des Raumes vor einem anderen ausgezeichnet. Es muß daher ohne Belang sein, welcher Punkt als Nullpunkt gewählt wird. Ein irgendwo in das Medium eingelagertes Teilchen erfährt durch die affine Dehnung eine Bewegung, die sich aus einer Parallelverschiebung und einer Dehnung zusammensetzt. Die Parallelverschiebung aber ist für uns uninteressant, da alle parallelen Netzebenen, wo im Raum sie auch liegen, sich dem Röntgenlicht gegenüber so verhalten, wie wenn sie nur eine einzige Ebene wären, an der dann das Röntgenlicht, sofern es unter dem richtigen Winkel einfällt ($\vartheta = \arcsin \lambda/2D$, λ = Wellenlänge, D = Netzebenenabstand), reflektiert wird.

Unsere Frage ist also: Wie ändert sich die Lage einer Lamelle durch die Dehnung des umgebenden Mediums?

Wie schon erwähnt, bleiben bei jeder affinen Verzerrung des Raumes Ebenen Ebenen und Gerade Gerade. Es wird demnach eine Lamelle während der Dehnung immer in jener Ebene und die Längsrichtung der Lamelle in jener Geraden bleiben, in der sie sich vor der Dehnung befand. Der Repräsentationspunkt der Lamellenebene, das ist jener Punkt auf der Einheitskugel, in dem die Flächennormale der Lamellenebene (bzw. ihrer Parallelebene durch den Nullpunkt) die Einheitskugel trifft, wird sich demnach während der Dehnung auf der Einheitskugel genau so bewegen, wie der Normalvektor jener Ebene, in der die Lamelle ruht und mit der sie bewegt wird.

Nehmen wir wieder den einfachsten Fall einer Dehnung nur in der z-Richtung, die die Längsrichtung der Lamelle

$$\mathfrak{x}_1 = \begin{cases} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{cases} \text{ in die Richtung } \mathfrak{x}_1^* = \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + v^2 z_1^2}} \begin{cases} x_1 \\ y_1 \\ v z_1 \end{cases}$$

überführt.

Die Ebene, in der die Lamelle ruht, habe vor der Dehnung die Gleichung $ax + by + cz = 0$, in Vektorform geschrieben $\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{x} = 0$. Darin bedeutet $\mathfrak{a} = \begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$ den Normalvektor der Ebene und $\mathfrak{x} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$ den Vektor vom Nullpunkt zu dem beliebigen Punkt x, y, z der Ebene.

Die affine Verzerrung ist gegeben durch: $\bar{x} = x$, $y = \bar{y}$, $\bar{z} = vz$ oder umgekehrt geschrieben:

$$x = \bar{x}, \quad y = \bar{y}, \quad z = \bar{z}/v. \tag{10}$$

Aus der Ebene $ax+by+cz=0$ wird somit die Ebene

$$ax+by+cz/v=0.$$

Mit anderen Worten: Der Vektor $\mathfrak{a}=\begin{cases}a\\b\\c\end{cases}$ der Flächennormalen wird durch die Dehnung in den Vektor $\bar{\mathfrak{a}}=\begin{cases}a\\b\\c/v\end{cases}$ übergeführt, d. h. in einen Vektor, der mit fortschreitender Dehnung sich mehr und mehr zur Ebene $z=0$ heruntersenkt, der also in entgegengesetzter Richtung wandert, wie der bei fortschreitender Dehnung zum Pol hinstrebende Richtungsvektor $\mathfrak{x}_1$ der Längsrichtung der Lamelle. Wir haben also zweierlei Vektoren. Die Tatsache, daß das innere Produkt zweier solcher einander entgegenwandernder Vektoren invariant ist, so daß aus $\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{x}=0$ auch $\bar{\mathfrak{a}}\cdot\bar{\mathfrak{x}}=0$ folgt, bedeutet, daß der rechte Winkel zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{x}$ bei der Transformation erhalten bleibt. Eine notwendige Bedingung für die Brauchbarkeit der affinen Transformation zur Beschreibung der Lagenänderung einer Lamelle (deren Längsrichtung ja immer zur Flächennormalen senkrecht bleiben muß) ist damit erfüllt.

Bezeichnen wir nunmehr den Repräsentationspunkt der Lamellenebene nicht mehr mit $\mathfrak{a}$, sondern mit $\mathfrak{x}_2$, so wird

$$\bar{\mathfrak{x}}_2=\begin{cases}x_2\\y_2\\z_2/v\end{cases}. \tag{11}$$

Die Verteilung der Repräsentationspunkte $\mathfrak{x}_2$ über die Einheitskugel nach der Dehnung unterscheidet sich von der Verteilung der $\mathfrak{x}_1$-Punkte nur dadurch, daß in den Verteilungsformeln v durch $1/v$ ersetzt wird.

Für den Fall der volumtreuen Dehnung ergibt sich demnach für die Verteilung der $\mathfrak{x}_2$-Punkte, also der Repräsentationspunkte der Lamellenebene aus (9):

$$\boldsymbol{F}_2(\alpha)=\frac{v^{-3}}{\{1-(v^{-3}-1)\sin^2\alpha\}^{3/2}}=\frac{v^{3/2}}{\{1+(v^3-1)\cos^2\alpha\}^{3/2}}. \tag{12}$$

In Abb. 6 wurde bereits gezeigt, inwieweit die experimentell gefundene Verteilung mit der durch (12) gelieferten übereinstimmt.

Nachdem wir nunmehr gefunden haben, wie sich nach vollzogener Dehnung die Punkte $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$, d. h. die Repräsentationspunkte für alle Netzebenen, die senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle liegen („diatrope“ Ebenen) und für alle Netzebenen, die parallel zur Lamellenebene liegen, über die Lagenkugel verteilen,

bleibt noch zu untersuchen, wie es mit den Repräsentationspunkten jener paratropen Netzebenen steht, die zur Lamellenebene senkrecht stehen und der Längskante der Lamelle parallel sind. Die Flächennormale $\mathfrak{x}_3$ dieser Ebenen steht auf $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ senkrecht. D. h. ist das Vektorprodukt von $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$.

$$\mathfrak{x}_3 = \mathfrak{x}_1 \times \mathfrak{x}_2 = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix}. \tag{13}$$

Da $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ zwei bei der Transformation einander entgegenlaufende orthogonale Einheitsvektoren sind, deren rechter Winkel bei der Dehnung erhalten bleibt, so ist

$$\mathfrak{x}_3^* = \mathfrak{x}_1^* \times \mathfrak{x}_2^* = \frac{1}{\sqrt{\{1 + (v^3 - 1) z_1^2\}\{1 + (v^{-3} - 1) z_2^2\}}} \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & v^{3/2} z_1 \\ x_2 & y_2 & v^{-3/2} v_2 \end{vmatrix},$$

d. h.

$$z_3^* = \frac{z^2}{\sqrt{\{1 + (v^3 - 1) z_1^2\}\{1 + (v^{-3} - 1) z_2^2\}}}. \tag{14}$$

Man sieht: die Höhe z_3^* des Repräsentationspunktes über dem Äquator der Lagenkugel ist nicht wie in den früheren Fällen eindeutig bestimmt durch seine Höhe z_3 vor der Dehnung, sondern sie hängt auch noch von z_1 und z_2, d. h. von der Lage der beiden Punkte $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$, also der Lage des ganzen Kristallites vor der Dehnung ab. Fassen wir irgendeinen Repräsentationspunkt $\mathfrak{x}_3$ vor der Dehnung ins Auge, so liegen die Punkte $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ auf dem größten Kreis um $\mathfrak{x}_3$ in 90° Abstand voneinander. Man bekommt demnach alle möglichen Lagen des Kristallites, die zum Repräsentationspunkte $\mathfrak{x}_3$ der zweiten paratropen Netzebene gehören, indem man die Punkte $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ einen Halbkreis durchlaufen läßt. Liegt $\mathfrak{x}_1$ im gleichen Meridian wie $\mathfrak{x}_3$, so liegt $\mathfrak{x}_2$ im Äquator und umgekehrt. Im ersten Falle wird, da ja der im Äquator liegende Schenkel des Dreibeins durch die Dehnung nicht berührt wird, $\mathfrak{x}_3$ gewissermaßen an das im gleichen Meridian liegende $\mathfrak{x}_1$ gekoppelt und im selben Maße gegen den Äquator gedrückt wie $\mathfrak{x}_1$ zum Pol strebt, im zweiten Falle ist es umgekehrt. Man sieht also von vornherein, daß für die Repräsentationspunkte $\mathfrak{x}_3$ keineswegs eine so einheitliche Tendenz vorhanden ist wie bei den Repräsentationspunkten $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$. Manche wandern nach oben und andere nach unten, und erst bei fortschreitender Dehnung kommt als herrschende Tendenz ein Trieb nach unten, d. h. zum Äquator hin, zum Durchbruch. Das bedeutet nun keineswegs, daß die Kristallite durch die affine Verzerrung ihrer Umgebung in Unordnung gebracht werden und sich etwa gegenseitig behindern. Die affine Raumverzerrung, wie wir sie als vorliegend betrachten, hat außer den ge-

nannten Eigenschaften noch die Eigenschaft, daß Parallelität erhalten bleibt. Parallele Ebenen bleiben parallele Ebenen und parallele Gerade bleiben parallele Gerade. Wenn also in gewissen Bereichen die Kristall-Lamellen in ein und derselben Ebene oder in verschiedenen Ebenen parallel geordnet nebeneinander liegen, so bleibt diese Ordnung bei der Dehnung erhalten, so sehr auch die Repräsentationspunkte der Netzebenen $\mathfrak{x}_3$ in ihrer Gesamtheit durcheinander wandern mögen.

Kehren wir nun zur Rechnung zurück: Wir hatten gefunden:

$$z_3^* = \frac{z_3}{\sqrt{\{1+(v^3-1)z_1^2\}\{1+(v^{-3}-1)z_2^2\}}}. \tag{14}$$

Während wir die Bewegung der Punkte $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ auf der Lagenkugel als voneinander unabhängig betrachten konnten, müssen wir jedem Punkte $\mathfrak{x}_3$ auf der Lagenkugel noch eine Richtung anheften, durch die die Lage der zugehörigen Vektoren $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$, d. h. die Lage der ganzen Lamelle vollständig gekennzeichnet wird. Eine Richtung genügt, da ja durch die Lage zweier der Vektoren die Lage des dritten, zu beiden orthogonalen, mitbestimmt ist. Kennzeichnen wir die Lage etwa dadurch, daß wir außer dem Repräsentationspunkt $\mathfrak{x}_3$ noch den Winkel φ angeben, den die Kristall-Lamelle mit der Meridianebene bildet, in dem $\mathfrak{x}_3$ liegt, oder, was dasselbe ist, den Winkel zwischen der Richtung $\mathfrak{x}_1$ und der Meridianebene, so sind auf diese Weise die ∞^3 möglichen Lagen, die ein Kristallat annehmen kann, eindeutig benannt.

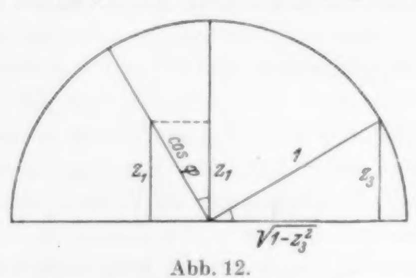


Abb. 12.
Zusammenhang zwischen z_1 und z_3.

Die Vektoren $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ liegen in der Äquatorebene des Poles $\mathfrak{x}_3$. Wenn man demnach den Vektor $\mathfrak{x}_1$ in die durch $\mathfrak{x}_3$ gehende Meridianebene hineinprojiziert und dann in dieser auf die z-Achse projiziert, so ist das Ergebnis z_1, so daß also

$$z_1 = \cos\varphi \cdot \sqrt{1-z_3^2} \tag{15}$$

ist (vgl. Abb. 12).

Bedenken wir noch, daß $z_1^2+z_2^2+z_3^2=1$ ist[1]), so folgt

$$z_2^2 = 1-z_3^2-z_1^2 = 1-z_3^2-\cos^2\varphi(1-z_3^2) = (1-z_3^2)\sin^2\varphi$$

$$z_2 = \sin\varphi \cdot \sqrt{1-z_3^3} \tag{16}$$

und somit

$$z_3^* = \frac{z_3}{\sqrt{\{1+(v^3-1)(1-z_3^2)\cos^2\varphi\}\{1+(v^{-3}-1)(1-z_3^2)\sin^2\varphi}}. \tag{17}$$

Hierdurch ist jetzt jedem z_3, φ ein z_3^* zugeordnet. Wenn uns auf der Lagenkugel irgendein Repräsentationspunkt $\mathfrak{x}_3$ mit der angehefteten Richtung φ gegeben ist, so können wir aus der Formel (17) entnehmen, in welcher Höhe der Lagenkugel dieser Punkt nach der Dehnung liegt. Daß diese Änderung in der Höhe sehr wesentlich von der Orientierung φ des Kristallites vor der Dehnung abhängt, wurde bereits erwähnt. Für $\varphi=0$ geht die Formel (17) in die entsprechende Formel für $\mathfrak{x}_2$ über (ersetze in Formel (3) v durch $v^{-3/2}$) und für $\varphi=90°$ in die entsprechende Formel für $\mathfrak{x}_1$ (ersetze in (3) v durch $v^{3/2}$), so daß die $\mathfrak{x}_3$-Vektoren aller jener Kristallite, die eine von diesen beiden ausgezeichneten Orientierungen vor der Dehnung besitzen, während der Dehnung so wandern wie die Vektoren $\mathfrak{x}_1$ bzw. $\mathfrak{x}_2$, die einen nach oben, die anderen nach unten. Mit derselben Häufigkeit aber, wie eine Kristall-Lamelle eine Orientierung in der Nachbarschaft von $\pi=0$ oder der Nachbarschaft von $\varphi=90°$ vor der Dehnung hat, hat sie eine Orientierung in der Nachbarschaft jedes anderen Winkels φ, so daß wir über alle Winkel φ summieren müssen, wollen wir wissen, wie sich die Gleichverteilung der Repräsentationspunkte $\mathfrak{x}_3$ (mit der Dichte 2π) auf der Lagenkugel im Verlaufe der Dehnung ändert. Wenn wir auch für die Punkte $\mathfrak{x}_3$ die Dichte auf der Lagenkugel vor der Dehnung gleich 1 setzen, wie wir es bei den Punkten $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ taten, so haben wir nach Summierung über alle Winkel φ noch durch 2π zu dividieren, mit anderen Worten, wir haben statt zu summieren über alle Ausgangslagen φ zu mitteln.

Das Maximum der Dichte $F_3(z_3^*, \varphi)$ an Repräsentationspunkten $\mathfrak{x}_3$ liegt bei jeder Dehnung v und für jedes Azimut φ der Ausgangslage im Äquator der Lagenkugel, d. h. bei $z_3^*=0$ oder $\alpha=\pi/2$. Da nun die Punkte im Äquator der Lagenkugel durch die Dehnung nicht berührt werden, für sie also $z_3^*=z_3$ gilt, so ist

$$F_3(0,\varphi) = (dz_3/dz_3^*)_{z_3^*=0} = 1:(dz_3^*/dz_3)_{z_3=0}.$$

[1]) Das ist so zu erkennen: Wenn wir die Rollen der beiden orthogonalen Dreibeine ($\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{x}_2$, $\mathfrak{x}_3$ und $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$, $\mathfrak{e}_3$ in den Achsen) miteinander vertauschen, so erkennt man leicht, daß im Koordinatensystem mit den Achsen $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{x}_2$, $\mathfrak{x}_3$ die Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$, $\mathfrak{e}_3$ der bisherigen Koordinatenachsen die Koordinaten haben:

$$\mathfrak{e}_1 = \begin{cases} x_1 \\ x_2, \\ x_3 \end{cases} \qquad \mathfrak{e}_2 = \begin{cases} y_1 \\ y_2, \\ y_3 \end{cases} \qquad \mathfrak{e}_3 = \begin{cases} z_1 \\ z_2. \\ z_3 \end{cases}$$

Die Mittelung über sämtliche Ausgangslagen φ liefert

$$F_3\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi}\left(\frac{d z_3}{d z_3^*}\right)_0 d\varphi\,.$$

Setzt man hierin die Beziehung (17) ein, so findet man für das Maximum der Dichte an Repräsentationspunkten bei einer Dehnung v, oder,

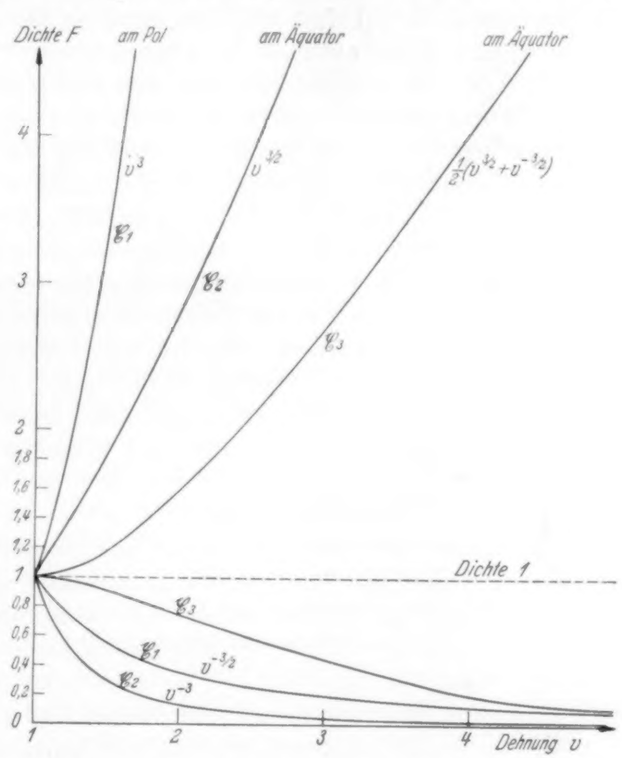


Abb. 13. Maximale und minimale Dichte der Repräsentationspunkte $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{x}_2$, $\mathfrak{x}_3$ auf der Lagenkugel in Abhängigkeit von der Dehnung v.

was annähernd dasselbe ist, für die Intensität des von $\mathfrak{x}_3$ herrührenden Reflexes im Äquator bei der Dehnung v

$$F_3\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\,(v^{3/2} + v^{-3/2}). \tag{18}$$

Das Minimum sowie der ganze Dichte- bzw. Intensitätsverlauf läßt sich leider nicht so bequem berechnen und durch eine einfache Formel ausdrücken, man muß vielmehr Punkt für Punkt die Dichte auf der Lagenkugel durch graphische oder numerische Integration über

sämtliche Ausgangslagen bestimmen. Durch (17) ist für jeden φ-Wert z^* als Funktion z und damit umgekehrt auch z als Funktion von z^* gegeben. Stellt man sich diese Abhängigkeit oder besser noch $z_3-z_3^*$ als Funktion von z_3^* für $\varphi=0°, 15°, 30° \ldots 90°$ graphisch dar, so ist die Steigung dieser Kurven, gemessen durch den Tangens des Steigungswinkels, die Dichtesteigerung F_3-1, hervorgerufen durch die Dehnung. Mittelung über sämtliche φ liefert dann die gesuchte Dichte F_3 als Funktion von z_3^* und damit auch als Funktion von α.

In Abb. 13 sieht man, wie sich das Maximum und das Minimum der Dichte an Repräsentationspunkten der durch $\mathfrak{x}_1$, $\mathfrak{x}_2$, $\mathfrak{x}_3$ gekennzeichneten Netzebenen bei fortschreitender Dehnung ändern. Das Verhältnis vom Minimum zum Maximum ist in den Fällen $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$ gleich, nämlich gleich $v^{-9/2}$. Durch eine Dehnung um 50%, d. h. $v=1·5$, wird ein Dichteabfall von 1 auf 0·16 und bei einer Dehnung um 100% ($v=2$) ein Dichteabfall von 1 auf 0·04 hervorgerufen, während im Falle $\mathfrak{x}_3$ die Dichte bei $v=1·5$ nur von 1 auf 0·77 und bei $v=2$ von 1 auf 0·47 absinkt. Die Netzebene $\mathfrak{x}_3$ zeigt also eine bedeutend langsamere Orientierung infolge der Dehnung.

Der genaue Dichteverlauf ist für verschiedene Dehnungen in den Abb. 6 wiedergegeben. Dort sind auch die Versuchsergebnisse eingetragen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß man den Aufbau der übermolekularen Cellulosestruktur gut verstehen kann, wenn man von einer molekulardispersen Lösung ausgeht und bei Beachtung charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle — Beweglichkeit, Kristallisationstendenz — die Vorgänge bei der Fällung diskutiert. Es ergibt sich ein System, in welchem kristalline Bereiche durch gemeinsame Fadenmoleküle verhängt sind, die in den Zwischengebieten zur Entstehung von amorphen Bereichen Anlaß geben. Es liegt also nicht einfach ein Gemisch von Kristall und Schmelze vor, sondern eine innige Verwachsung, die gerade das wesentliche Merkmal der micellaren Struktur ist.

2. Es wird gezeigt, daß die von der Annahme einer stäbchenförmigen Micellgestalt ausgehenden Theorien für den Ordnungsverlauf der kristallinen Bereiche bei der Deformation die röntgenographisch erhaltenen Ergebnisse nicht decken können. Eine abgeänderte Theorie wird entwickelt, welche die Annahme langgestreckter blättchenförmiger Micellen und einer affinen Verzerrung der Umgebung jeder Micelle zur Grundlage hat. Die Annahme

der blättchenförmigen Micellengestalt ist aus der röntgenographischen Untersuchung gewalzter Cellulosefolien beweisbar und wird präzisiert. Diese Deformationstheorie liefert tatsächlich die Erklärung für jenen Effekt, welchen die bisherigen Theorien bei Zugrundlegung stäbchenförmiger Micellen nicht zu geben imstande waren: den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit der beiden Ebenen A_0 (schnelle Orientierung) und A_3 (langsame Orientierung).

3. Die quantitative Prüfung der Theorie erfolgt an Hand von Versuchen, welche in einer vorhergehenden Mitteilung von HERMANS, KRATKY und TREER niedergelegt sind. Es wurden HERMANSsche Hydratcellulosefäden in verschiedenen Quellungszuständen gedehnt und der Verlauf der Orientierung von A_0 und A_3 ermittelt. Die Theorie ergibt den Ordnungsverlauf bei der Dehnung selbst in allen Fällen befriedigend wieder, indem sie sowohl den Einfluß der Verlängerung als auch den der Volumverminderung durch Entquellung bei der Dehnung hochgequollener Fäden richtig erfaßt. Sie gibt schließlich den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit der paratropen Ebenen A_0 und A_3 vor allem bei trocken gedehnten Fäden annähernd quantitativ wieder. Der reine Trocknungsvorgang fällt aus dem Rahmen der Theorie heraus.

4. Es wird gezeigt, daß eine Reihe von charakteristischen Effekten bei der Deformation der Hydratcellulosefäden, wie die Grenze der Dehnbarkeit — trockene Fäden bis etwa 100%, höchst gequollene Fäden bis etwa 200% — sowie die Entquellung letzterer Fäden durch bloße Dehnung usw., aus der Vorstellung verstanden werden können, daß eine affine Verzerrung einem micellaren Netz von den beschriebenen Merkmalen aufgeprägt wird.

5. Es wird gezeigt, daß die Vorstellungen der affinen Deformation und eines netzartigen Zusammenhanges der Micellen bei Vorhandensein dehnbarer Scharniere miteinander verträglich sind.

Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN möchten wir für sein Interesse an unseren Untersuchungen und die großzügige Förderung derselben unseren ergebensten Dank sagen! Mittel zur Durchführung der Untersuchung wurden uns von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, der wir für diese Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aussprechen!

Berlin-Dahlem, Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natroncellulosefasern.

IV. Mitteilung.

Von

W. Schramek

(gemeinsam mit **Ursula Metzner** und **Elfriede Seidel**).

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 41.)

Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen bei der Dispergierung von Cellulosexanthogenaten in verdünnten Natronlaugen findet eine Parallele in der Aufquellung regenerierter Cellulosefasern in verdünnten Natronlaugen (9 bis 9·5% *NaOH*). Da hier weder Lösung noch völlige statistische Unordnung eintritt und die Molekülorientierung fast völlig erhalten bleibt, so daß eine molekulare Auflösung der vorher kristallinen Bereiche nicht eintritt, kann dieser Zustand auch bei der Dispergierung von Cellulosexanthogenaten als Grund für das Verschwinden der Röntgeninterferenzen angenommen werden. Auf keinen Fall ist das Verschwinden der Röntgeninterferenzen ein sicherer Beweis für einen molekulardispersen Verteilungszustand.

Abb. 1. Cellulosexanthogenat, dispergiert in 11% *NaOH*.

Bei der röntgenographischen Verfolgung der Umsetzung von Natroncellulose mit Schwefelkohlenstoff und der darauf folgenden Dispergierung des Cellulosexanthogenates mit verdünnter Natronlauge oder Wasser wird beobachtet, daß mitunter die erhaltenen Reaktionsgemische keine interferenzmäßigen Hinweise auf noch vorhandene Kristallstruktur der Cellulose ergeben (siehe Abb. 1).

Unter Anwendung der Erfahrungen, die bei kristallinen Körpern allgemein gemacht wurden, konnte mit Recht aus dem Verschwinden der Röntgeninterferenzen der Cellulose auf eine nicht kristalline und damit molekulare Auflösung der Cellulose geschlossen werden.

Nun können aber bei der Cellulose derartige Vorgänge des Verschwindens der interferenzmäßigen Beugung auch in anderen Fällen beobachtet werden, ohne daß ein Inlösunggehen oder auch nur Amorphwerden der Substanz im klassischen Sinne die Grundlage bildet. Es sei eines der markantesten Beispiele hier angeführt. Ein Bündel von regenerierten Cellulosefasern mit bestem Orientierungsgrad, und zwar die Sedura-Zellwolle von den Glanzstoffwerken Elberfeld, die ein ausgezeichnetes Punktdiagramm gibt (Abb. 2) wurde mit 9%iger Natronlauge unter Wahrung völlig spannungslosen Reaktionsverlaufes imprägniert.

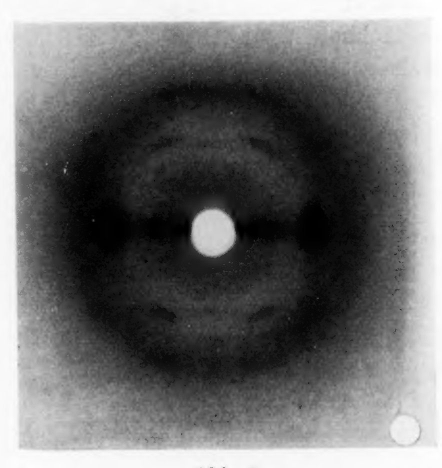


Abb. 2.
Sedura-Faserbündel in H_2O gequollen.

Nach etwa ½stündiger Einwirkung wurde das Präparat unter ständiger Berieselung mit der gleichen Natronlauge während 4 Stunden Belichtungszeit (50 kV und 12 mA) der röntgenographischen Strukturanalyse unterworfen. Das Ergebnis war wie Abb. 3 zeigt, das Diagramm eines amorphen Gebildes bzw. einer Lösung. Man erkennt lediglich die diffusen Ringe der verdünnten Natronlauge.

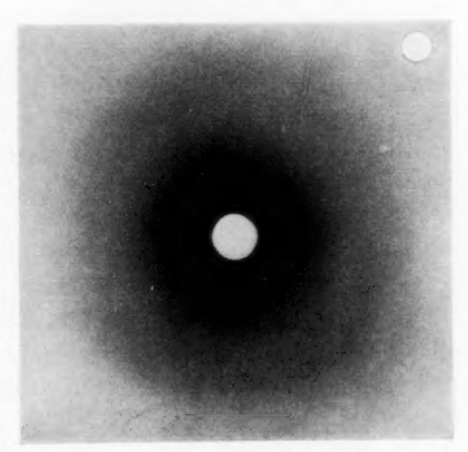


Abb. 3. Sedura-Faserbündel in 9% *NaOH* gequollen (spannungslos).

Da die Faser trotz der langen Reaktionszeit nur einen sehr geringen Prozentsatz an Substanz verlor (etwa 10%), im übrigen aber ihre Fasergestalt vollständig beibehielt, konnte ein Inlösunggehen der gesamten Cellulosesubstanz nicht die Voraussetzung für das Verschwinden der Röntgeninterferenzen sein. Es mußte viel-

mehr ein Zustand in der Faser erzeugt worden sein, der eine gewisse Ähnlichkeit mit amorphen Zuständen besitzt.

Es war nun notwendig, die Frage zu klären, wie weit der amorphe Zustand erreicht worden, d. h. wie weit die Ordnung in der Faser tatsächlich verlorengegangen ist. Das Untersuchungsergebnis, über welches in folgendem berichtet wird, zeigte, daß nur eine geringfügige Veränderung im Aufbauprinzip der Faser trotz des Verschwindens der Röntgeninterferenzen hervorgerufen worden sein konnte. Hierfür sprechen folgende experimentellen Tatsachen.

1. Durch längeres Lagern der völlig spannungslosen Fasern in 9%iger Natronlauge treten allmählich in stärker werdendem Maße wieder Interferenzen einer Cellulosemodifikation auf, die nicht mehr Hydratcellulose ist, aber auch nicht eindeutig einer der bekannten Modifikationen, die durch Einwirkung von Natronlauge erhalten werden, zugeordnet werden kann.

2. Wird die Einwirkung der 9%igen Natronlauge nicht völlig spannungslos durchgeführt, so wird das Diagramm der Cellulose zwar umgewandelt, es verschwindet aber nicht, sondern es wird nur geschwächt. Dies ist zwanglos aus der sehr starken Quellung des Faserpräparates zu folgern. Das gleiche Diagramm kann auch erhalten werden durch nachträgliches Spannen des spannungslos durchreagierten Präparates. Auch dieses Diagramm kann nicht eindeutig der bekannten Form der Natroncellulose I zugeordnet werden.

3. Verbringt man das völlig spannungslose Cellulosepräparat nach längerer Behandlung mit 9%iger Natronlauge in eine 15%ige Lauge, so gehen auch hier in der vorher diagrammlosen Faser Veränderungen vor, die zu dem undeutlichen Diagramm vermutlich der *Na*-Cell I führen (siehe Abb. 4).

4. Wird das mehrfach erwähnte diagrammlose Faserpräparat in eine 3 bis 4%ige Natronlauge gebracht, so erhält man ein Diagramm, das allem Anschein nach der *Na*-Cell IV zugeordnet werden muß (siehe Abb. 5).

5. Wäscht man das in 9%iger Natronlauge diagrammlos gewordene Faserbündel unter Wahrung völliger Spannungslosigkeit mit Wasser aus, so resultiert ein klares Diagramm der Hydratcellulose (siehe Abb. 6).

Sämtliche so erhaltenen Diagramme sind eindeutig Faserdiagramme einer ausgezeichnet orientierten Cellulosefaser. Sie unter-

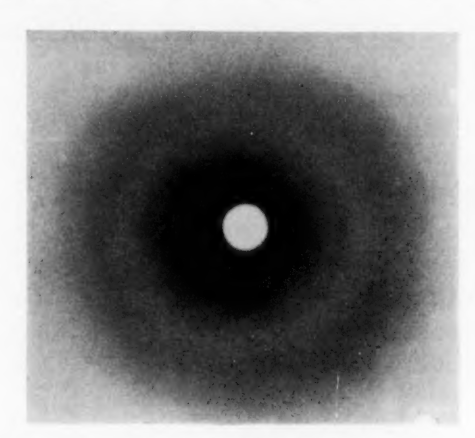


Abb. 4. Sedura-Faserbündel, mit 9% *NaOH* vorbehandelt, und mit 14·8% *NaOH* nachbehandelt.

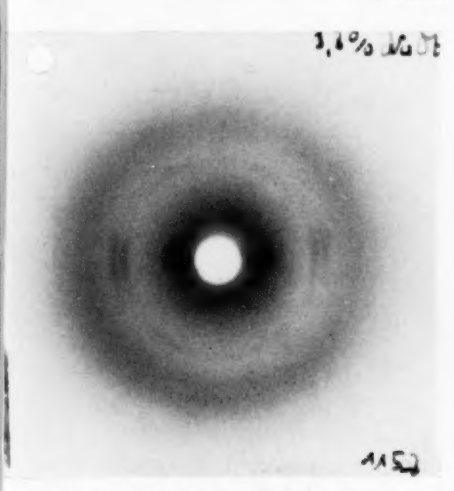


Abb. 5. Sedura-Faserbündel mit 9% *NaOH* vorbehandelt, mit 3·3% *NaOH* nachbehandelt.

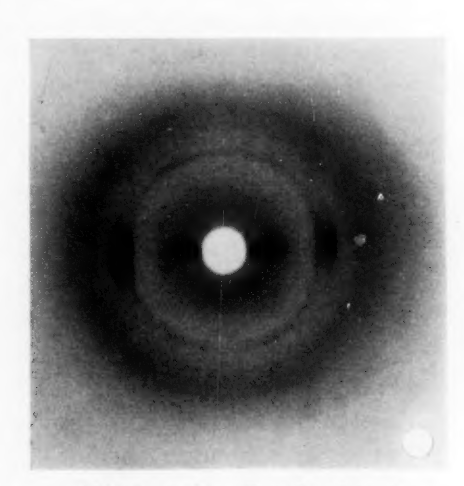


Abb. 6. Sedura-Faserbündel mit 9% *NaOH* vorbehandelt, mit H_2O spannungslos ausgewaschen.

scheiden sich jedoch in einigen Punkten von dem Diagramm des Ausgangsmaterials.

Die Ausgangssubstanz zeigt auch in gequollenem Zustande fast punktförmige Interferenzen, die allerdings auf den Radien der DEBYE-SCHERRER-Kreise erheblich verschmiert sind. Das Diagramm der wieder ausgewaschenen Faser dagegen zeigt nicht mehr die aus-

gesprochene Punktlage der Interferenzen und weist auf einen Streuwinkel der Lage der kristallinen Aggregate zur Faserachse von etwa $\pm 10°$ hin. Die Interferenzen selbst sind scharf. Die Verschmierung auf Radien der DEBYE-SCHERRER-Kreise ist fast völlig beseitigt. Aus dem Vergleich der Diagramme der unbehandelten Fasern und der aus dem interferenzlos gewordenen Faserbündel regenerierten Fasern geht hervor, daß die in der Ursprungsfaser vorhandenen weniger geordneten oder auch kleineren Aggregate herausgelöst worden sind.

Da in dem Präparat, auf das keinerlei orientierende mechanische Einflüsse ausgeübt wurden, nach scheinbarem völligem Verlust der kristallinen Ordnung (Interferenzlosigkeit des Präparates) allein durch die Beseitigung des hochgequollenen Zustandes in der 9%igen Natronlauge entweder durch stärkere Natronlaugen oder durch verdünnte Natronlaugen oder durch Wasser die vorher vorhandene Faserstruktur fast völlig wiederkehrt, da außerdem der Faserverband nicht verlorengegangen ist und nur ein geringer Prozentsatz (etwa 10% gelöst wurde, kann wohl mit Recht gefolgert werden, daß durch die Einwirkung der 9%igen Lauge die Aggregation der Moleküle nicht völlig verlorengegangen ist, sondern daß sich ein Zustand herausgebildet hat, der zwar nicht mehr den Forderungen, die einer kristallinen Phase gestellt werden, entspricht, aber auch noch weit von einer amorphen, d. h. also statistisch völlig regellosen Anordnung der Moleküle entfernt ist. Aus der Tatsache, daß der Faserverband erhalten geblieben ist, folgt allein schon, daß eine molekulare Auflösung überhaupt nicht anzunehmen ist. Wir glauben, daß die Moleküle, die offensichtlich sich nicht mehr in kristallinem Ordnungszustand befinden, immer noch eine gewisse Parallelorientierung aufweisen und somit noch genügenden Zusammenhalt besitzen, um weder Lösung noch einen völlig amorphen Zustand zu geben. Das Verschwinden der Interferenzen kann dann etwa auf folgende Weise zwanglos gedeutet werden:

Bei Behandlung von regenerierten Fasern mit 9%iger Natronlauge findet, was in gespanntem Zustande der Fasern nachgewiesen werden kann, eine völlige Umwandlung des Gitters in eine neue Modifikation statt, d. h. also es wird eine Natroncellulose gebildet. Gleichzeitig wird fast das Maximum der Alkaliaufnahme erreicht und auch die Quellung steigt zu maximalen Werten an. Bei Naturfasern wird weder das Maximum der Quellung bei direkter Behandlung mit 9%iger Natronlauge erzielt, noch findet Umsetzung in Natron-

cellulose statt. Ein mit der Regeneratcellulosefaser vergleichbarer Zustand wird bei Naturfasern nur erreicht, wenn vorher mit mindestens 15%iger Natronlauge behandelt werden konnte. Wenn auch auf diese Weise bei Naturfasern eine maximale Quellung bei 9% eintritt, so tritt trotzdem kein Verschwinden der Röntgeninterferenzen ein. Durch die starke Aufquellung der Cellulosesubstanz, die sich nicht nur auf die zwischenkristallinen Bereiche erstreckt, sondern auch das Kristallgitter betrifft, erhalten die Moleküle neue Freiheitsgrade der Bewegung. Die Moleküle sind im Gitterzustand als starre, stabförmige Gebilde aufzufassen. Man nimmt an, daß sie sich beim Faserdickenwachstum in der Aneinanderlagerung gegenseitig gestreckt und ausgerichtet haben und in diesem gestreckten Zustand durch die Restvalenz- bzw. Gitterkräfte festgehalten werden. Wird nun durch eine starke Quellung der Gitterverband gelockert, so erhalten die Moleküle die Möglichkeit, in den sogenannten statistisch wahrscheinlichsten Zustand zurückzukehren. Es sei hierbei auf die sehr einleuchtenden Anschauungen von W. KUHN hingewiesen. Die Ätznatron-Wasserkomplexe dringen in das Cellulosegitter ein, weiten es auf und die Cellulosemoleküle, die aus dem starren Gitterverband befreit wurden, kräuseln sich. Dabei ist es nicht notwendig, daß sie im Sinne einer molekularen Dispersion in Unordnung geraten, sie können genau so wie in einem starren Gitterverband durch die Restvalenzkräfte des hydratisierten Ätznatronmoleküls zusammengehalten werden und behalten auf diese Weise noch eine statistische Parallel-Lage. Es bleibt nur noch die Frage offen, warum sich der gleiche Vorgang nicht bei Naturfasern abspielt. Zunächst einmal kann diese Tatsache schon allein dadurch begründet werden, daß bei Direkteinwirkung von 9%iger Natronlauge auf Naturfasern noch keine Gitterumwandlung eintritt, und wenn bei einer Dekonzentrierung der 15%igen Natronlauge auf 9% das Gitter auch nicht verschwindet, so sei darauf hingewiesen, daß, wenn bei Regeneratcellulosefasern das Umwandlungsgitter mit Natronlauge von 15% einmal gebildet wurde, ein vollständiges Verschwinden auch nicht mehr eintritt. Eine andere Erklärung wäre auch noch dadurch gegeben, daß der Aufbau der Naturfasern aus Molekülen von Kettenlängen mit 2000 bis 3000 Glucoseeinheiten ein gänzlich anderer ist, als bei Regeneratcellulosefasern, bei denen die Kettenlängen nur 300 bis 500 Glucoseeinheiten betragen. In der Regeneratcellulose haben wir es daher mit einem gemäß der KRATKYschen Auffassung vernetzten micellaren Aufbau

zu tun. Die Micellen sind hier als Individuen aufzufassen, die hauptsächlich durch ihre Endfransen miteinander verbunden sind. In der Naturfaser durchlaufen die sehr langen Moleküle mehrere kristalline Bereiche, so daß eine freie Beweglichkeit der Kristallite gegeneinander mindestens beeinträchtigt ist. Es ist daher vorstellbar, daß in der Naturfaser die Kräuselung der Moleküle zurückgedrängt ist und der Ordnungsvorgang der Bildung einer kristallinen Natroncellulosephase, der mit der Kräuselung der Moleküle in Wettbewerb zu stehen scheint, schneller eintritt. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß bei Durchführung der Reaktion mit 9%iger Natronlauge in gespanntem Zustande das Diagramm nicht verschwindet und andererseits durch nachträgliches Spannen der spannungslos durchreagierten Faser sofort ein Faserdiagramm entsteht, was nur so zu erklären ist, daß die gekräuselten Moleküle durch den Spannungsvorgang teilweise wieder ausgerichtet werden.

Da ähnliche Vorgänge beim Verschwinden und Wiederauftreten von Celluloseinterferenzen in den technischen Viscoselösungen beobachtet werden, ist ein Analogieschluß naheliegend. Auf keinen Fall aber kann nach den oben geschilderten Beobachtungen das Verschwinden des Röntgendiagrammes als Beweis für eine molekulare Aufteilung der kristallinen Bereiche zu einem statistisch ungeordneten Zustand oder für eingetretene molekulare Lösung angesehen werden.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

Orientierende Versuche zur Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XI[1]).

Von

G. V. Schulz und F. Blaschke.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 41.)

Die allgemeinen Bedingungen werden untersucht, unter denen die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters in flüssiger Phase (mit und ohne Lösungsmittel) reproduzierbar gestaltet werden kann. Die Reaktion erweist sich als unabhängig von der Größe der Gefäßwand, verläuft also homogen. Die schlechte Reproduzierbarkeit bei den früheren Bearbeitern beruht zum größten Teil auf ungenügender Reinheit des Ausgangsmaterials.

Unter dem Einfluß von Luftsauerstoff und Peroxyden verläuft die Reaktion in zwei zeitlichen Perioden, einer annähernd stationären bis zu einem Umsatz von etwa 20 bis 30% und daran anschließend einer stark beschleunigten (explosiven), die in kurzer Zeit zu vollständigem Umsatz führt. Bei den Sauerstoffversuchen beginnt die Polymerisation erst nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten bis zu 1 Stunde, innerhalb derer sich ein Peroxyd aus dem Monomeren und dem Sauerstoff bildet, das dann die Reaktionsketten auslöst. Bei Zugabe von Peroxyd fällt die Induktionsperiode fort.

Bei Ausschluß von Sauerstoff tritt eine sehr langsame thermische Polymerisation ein. Diese ist reichlich eine Größenordnung langsamer als beim Styrol. Die ohne Peroxydzusatz unter Luft durchgeführten Polymerisationen können daher nicht als thermische bezeichnet werden.

Die Auffassung einiger Autoren, daß bei der Polymerisation des Methacrylsäureesters der Wachstumsvorgang als „geschwindigkeitsbestimmende Reaktion" zu bezeichnen ist, wird aus grundsätzlichen und experimentellen Gründen abgelehnt.

Bei unseren Versuchen, die Kinetik der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters aufzuklären, zeigte sich bald, daß bei diesem Stoff sowohl die experimentellen Bedingungen wie auch der Reaktionsverlauf selbst nicht so einfach waren, wie bei dem bisher am ausführlichsten untersuchten Styrol. Auch frühere Bearbeiter haben dieses festgestellt. So fand Strain, daß der Polymerisationsverlauf unter Sauerstoff sowie unter Stickstoff eine ausgeprägte Induktions-

[1]) X. Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 116; gleichzeitig 275. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 274. Mitteilung: H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29** (1941) 534.

periode aufweist, zum Teil auch sich dauernd während der Reaktion beschleunigt[1]). Norrish und Brookmann[2]) geben an, daß die Versuche, die unter Luft oder unter Sauerstoff ausgeführt wurden, sehr schlecht reproduzierbar sind. Ferner zeigten diese Autoren, daß im Gegensatz zum Styrol hier nur sehr schwer die Reaktion isotherm gehalten werden kann, und zwar ihrer Annahme nach wegen der beim Methacrylsäureester größeren Schwierigkeit, die Reaktionswärme rasch abzuleiten.

Im folgenden teilen wir eine Reihe von Messungen mit, die uns dazu dienten, den äußeren Verlauf der Polymerisation unter weit variierten Bedingungen kennenzulernen, um die geeigneten Versuchsbedingungen zu finden, mit Hilfe derer die genauere Reaktionskinetik des Vorganges zu ermitteln war. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, möglichst weitgehend die Versuchsfehler auszuschalten, auf die die schlechte Reproduzierbarkeit bei den früheren Bearbeitern zurückzuführen ist.

Die in den ersten Abschnitten (II und III) mitgeteilten Versuche dienen der Ermittlung des Einflusses der Reinigung des Ausgangsproduktes und der Gefäßwand, sowie der Größe der Wandfläche. In weiteren Versuchen (Abschnitt IV und V) wurde der Reaktionsverlauf unter Sauerstoff und bei Zugabe von Benzoylperoxyd durchgemessen. Es zeigte sich hierbei, daß der Ester im unverdünnten Zustand eine ausgesprochene Neigung hat, entweder gleich bei Beginn der Polymerisation oder während ihres Verlaufes zu einer explosiven Reaktionsform überzugehen. Über eine genaue Untersuchung dieser Erscheinung soll an anderer Stelle berichtet werden[3]). Hier sei nur mitgeteilt, daß auch diese explosiven Reaktionsverläufe gut reproduzierbar sind, und daß sie weniger von den äußeren als den inneren Bedingungen der Reaktion (Temperatur, Menge und Art des Beschleunigers, Verdünnung usw.) abhängen.

Im Abschnitt VI werden einige Versuche über die thermische Polymerisation (unter Stickstoff) mitgeteilt.

Wie in den früheren Arbeiten wurde auch diesmal großer Wert darauf gelegt, den Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes während des ganzen Vorganges genau zu verfolgen. Die Molekulargewichtsbestimmung geschah viscosimetrisch, nachdem in einer voran-

[1]) D. E. Strain, Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 345. [2]) R. G. W. Norrish und E. F. Brookmann, Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 147. [3]) G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. Elektrochem. **47** (1941) Novemberheft.

gegangenen Arbeit[1]) die Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität der Polymethacrylsäureester auf Grund ausgedehnter osmotischer Bestimmungen ermittelt worden war. Die Messung des Polymerisationsgrades erschien auch deshalb von besonderem Interesse, weil nach Versuchen von NORRISH und BROOKMANN[2]) die Kettenlänge der entstehenden Polymeren während des ganzen Reaktionsverlaufes zunehmen sollte. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß die Wachstumsreaktion bei der Polymerisation die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sei. Nun wurde in einer früheren Arbeit[3]) darauf hingewiesen, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion zwar auf Stufenreaktionen jedoch nicht auf Kettenreaktionen anwendbar ist. Im folgenden wird gezeigt, daß auch die Messungen, auf denen die Auffassungen von NORRISH und BROOKMANN basieren, von uns nicht bestätigt werden können, so daß man annehmen muß, daß die Viscositätsbestimmungen von diesen Forschern nicht sachgemäß ausgeführt worden sind.

I. Versuchsmethoden.

a) Polymerisation.

Zur Polymerisation wurde eine abgemessene Menge des Monomeren wie bei den früheren Arbeiten in Glasröhren eingeschmolzen und dann in einen Thermostaten gebracht[4]). Nach bestimmten Zeiten wurde die Reaktion durch Abkühlen unterbrochen. Wurde die Polymerisation unter Luft vorgenommen, so wurde vor dem Zuschmelzen der untere Teil des Rohres, das zu etwa einem Drittel mit Monomerem gefüllt war, in Trockeneis eingefroren. Bei Nichteinhaltung dieser Vorsichtsmaßregel entstand oft beim Abschmelzen im Reaktionsgefäß eine Stichflamme. Da diese den Sauerstoffgehalt verminderte und ferner dabei undefinierte Verbrennungsprodukte auftraten, ergaben sich dann unreproduzierbare Meßergebnisse. Bei der Polymerisation unter Sauerstoff wurde nach Einfrieren des Monomeren durch Aufsetzen eines T-Stückes mit zwei Hähnen mehrmals abwechselnd evakuiert und O_2 eingelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß im Moment des Abschmelzens Atmosphärendruck herrschte. Bei den Versuchen mit Benzoylperoxyd wurde in derselben Weise Stickstoff eingefüllt.

[1]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136.
[2]) NORRISH und BROOKMANN, loc. cit. [3]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 116. [4]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.

b) Bestimmung des Umsatzes.

Für die Umsatzbestimmung wurden zwei Methoden angewandt. War der Umsatz gering, so daß der Rohrinhalt noch verhältnismäßig leichtflüssig war, so wurde das Polymere vom Monomeren durch Eingießen in Petroläther (Siedebereich 50° bis 70°) abgetrennt. Wir überzeugten uns durch entsprechende Versuche, daß auch schon niedere Glieder der Reihe der Polymethacrylsäureester in Petroläther vollständig unlöslich sind. Das abfiltrierte Polymere mußte etwa 2 Tage im Vakuum bei 40° getrocknet werden, bis es gewichtskonstant war.

Hatte das Reaktionsprodukt die Eigenschaft eines Gels von höherer Konsistenz (was je nach dem Polymerisationsgrad bei 20 bis 30% Umsatz eintrat), dann konnte der Umsatz in sehr einfacher und schneller Weise durch Dichtemessungen nach der Schwebemethode ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Stück des Reaktionsgemisches, das selbstverständlich blasenfrei sein mußte, in eine bestimmte Menge des reinen Monomeren eingebracht und dann aus einer Bürette soviel Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, bis das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches gleich dem des Reaktionsgemisches war. Die Dichte des Methacrylsäureester—Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches ist, wie wir uns überzeugten, eine lineare Funktion der Zusammensetzung, auch tritt beim Mischen keine Wärmetönung ein, die die Messung erschwert hätte. Es wurde angenommen, daß auch die Dichte der Mischung von Monomeren und Polymeren sich additiv verhält. Die entsprechenden Dichten wurden nachgemessen und es ergaben sich bei 20° folgende Werte (bezogen auf H_2O von 4°): Monomeres: 0·9438; Polymeres: 1·19[1]; CCl_4: 1·5904.

Selbstverständlich muß die Messung rasch geschehen, damit während ihrer Dauer keine Quellung oder Entquellung eintritt. Diese „Titration“ kann leicht in 20 bis 30 Sekunden beendet sein. Es ist jedoch nicht von Einfluß auf das Ergebnis, wenn die Messung etwas langsamer (1 bis 2 Minuten) ausgeführt wird, da das Ein- bzw. Ausströmen des Monomeren aus dem Gemisch sehr langsam vor sich geht.

Vergleichsversuche mit der Fällungsmethode gaben gute Übereinstimmung.

---

[1]) Ein Block des Polymeren wurde hergestellt, indem Monomeres unter Luft 14 Tage auf 100° C gehalten wurde.

c) Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch durchgeführt. Das Polymere wurde in Chloroform gelöst und die Viscosität im OSTWALD-Viscosimeter gemessen. Bei derartigen Messungen treten leicht folgende Fehler auf. Einmal wird die bei ruhender oder nur schwach bewegter Flüssigkeit isotrope Richtungsverteilung der gelösten Moleküle durch das Geschwindigkeitsgefälle in der Kapillare gestört. Man erhält dann einen Gang der Viscosität mit dem Geschwindigkeitsgefälle, dessen Stärke vom Molekulargewicht abhängig ist[1]). Die Messungen sind, um einwandfreie Resultate zu ergeben, bei möglichst geringem Geschwindigkeitsgefälle (möglichst nicht über 1000 sec^{-1}) auszuführen. Ferner treten Fehler bei Vernachlässigung der HAGENBACH-Korrektur auf. In einer früheren Arbeit[2]) wurden Viscosimeterdimensionen angegeben, bei denen diese Fehler vermieden werden können. Bei der vorliegenden Arbeit benutzten wir Viscosimeter von folgenden Dimensionen: Durchmesser der Kapillare 0·3 mm, Länge 11 cm. Die Ausflußzeit von 1 cm^3 Chloroform (obere Kugel) betrug dann 170·1 sec. Unter diesen Bedingungen ist das mittlere Geschwindigkeitsgefälle 1280 sec^{-1}. Der durch Vernachlässigung der HAGENBACH-Korrektur bedingte Fehler beträgt 1·3%. Da er für alle gemessenen Stoffe gleich ist, kann er unberücksichtigt bleiben.

Als die für einen Stoff charakteristische Konstante, aus der das Molekulargewicht berechnet wird, benutzt man nach STAUDINGER[3]) die Viscositätszahl

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{1}{c}\,\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\,, \tag{1}$$

worin η_{sp} die spezifische Viscosität, η und η_0 die Viscositäten von Lösung und Lösungsmittel, c die Konzentration in g/Liter sind. Für manche Stoffe ist η_{sp}/c im Bereich kleiner Konzentrationen annähernd unabhängig von der Konzentration. Bei vielen Stoffen, zu denen auch die Polymethacrylsäureester gehören, zeigt η_{sp}/c auch schon bei kleinen Konzentrationen einen Gang mit der Konzentration. In solchen Fällen ist nur der Grenzwert der Viscositätszahl, der als Z_η bezeichnet sei, eine eindeutige, zur Molekulargewichtsbestimmung ge-

[1]) Über diese Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, 1932. [2]) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **43** (1937) 479. [3]) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen.

eignete Stoffkonstante. Wie von uns früher gezeigt wurde[1]), ist dieser Grenzwert aus dem η_{sp}/c-Wert bei einer beliebigen Konzentration nach der Gleichung

$$Z_\eta \equiv \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \tag{2}$$

zu berechnen, wenn man die für eine polymerhomologe Reihe gültige Konstante K_η kennt. Für diese fanden wir bei Polymethacrylsäureester den Wert 0·30. In Tabelle 1 sind zwei Meßreihen aus der früheren Arbeit angegeben, aus denen die Gültigkeit der Gleichung (2) hervorgeht.

Tabelle 1. Prüfung von Gleichung (2) an zwei Polymethacrylsäureestern verschiedenen Molekulargewichtes und verschiedener Vorbehandlung.

c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach Gl. (2)	
Produkt II (unfraktioniert).				
0·647	0·053	8·19	8·06	8·09
1·33	0·113	8·50	8·22	
2·73	0·234	8·57	8·01	
5·20	0·480	9·23	8·07	
Produkt V (unfraktioniert).				
0·0883	0·043	48·35	47·7	47·8
0·1800	0·089	49·15	47·85	
0·3523	0·178	50·45	47·9	
0·6929	0·370	53·4	48·1	
0·9005	0·492	54·6	47·6	

Wie an einer großen Reihe von Polymethacrylsäureestern verschiedener Darstellungsart mit Molekulargewichten von 13000 bis 850000 mit Hilfe osmotischer und viscosimetrischer Messungen gefunden wurde[2]), läßt sich der Polymerisationsgrad unfraktionierter Produkte nach der Gleichung

$$\bar{P} = \frac{Z_\eta - 0{\cdot}90 \cdot 10^{-2}}{0{\cdot}59 \cdot 10^{-4}} \tag{3}$$

bestimmen.

d) Temperaturmessung.

Der Temperaturverlauf während der Reaktion wurde durch ein Thermoelement aus Kupfer-Konstantan gemessen. Zu diesem Zweck wurde in das als Reaktionsgefäß dienende Glasrohr von 20 mm Durchmesser axial ein unten zugeschmolzenes dünnwandiges Glas-

[1]) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. **158** (1941) 130.

[2]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136.

rohr von etwa 6 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die mit *Hg* gefüllte Kuppe befand sich genau in der Mitte der reagierenden Substanz. In das Quecksilber tauchten die blanken Enden des Kupfer- bzw. Konstantandrahtes.

II. Reinigung des Methacrylsäureesters.

Das Ausgangsprodukt enthielt von der Darstellung her etwas Schwefeldioxyd und Methanol. Ferner war ihm zur Stabilisierung Hydrochinon zugesetzt. Wir versuchten zunächst, die Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation unter N_2 zu erreichen, wobei jedesmal ein ziemlich großer Vorlauf und Rückstand abgetrennt wurden. Jedoch erhielten wir hierbei keine reproduzierbaren Verhältnisse, wie die vier in Tabelle 2 dargestellten Versuche zeigen. Besonders im Anfangsverlauf der Reaktion trat eine unreproduzierbare „Induktionsperiode" auf, so daß das auf diese Art gewonnene Monomere für reaktionskinetische Messungen völlig unbrauchbar war.

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit des Umsatzes bei nur durch Destillation gereinigtem Monomeren (vier unabhängige Versuche bei 100° C unter Luft).

Zeit in Std.	Umsatz (%)			
1	5·49	6·11	0·53	1·27
2	26·1	23·3	14·3	15·8

Diese „Induktionsperiode" wird zum großen Teil durch Spuren von Hydrochinon oder Chinon verursacht, die bei der Destillation wegen ihres nicht unerheblichen Dampfdruckes mit übergehen. Die Reinigungsmethode wurde daher in folgender Weise abgeändert. Das Rohprodukt wurde dreimal mit etwa der gleichen Menge 25%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Das Wasser wurde dann durch mehrmaliges Waschen mit Calciumoxyd entfernt. Darauf wurde zweimal im Vakuum unter Stickstoff destilliert. Mit diesem Ester erhielten wir die im nächsten Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse, die eine wesentlich bessere, wenn auch noch nicht ganz befriedigende Reproduzierbarkeit ergaben.

Der gereinigte Ester hatte folgende Eigenschaften: Schmelzpunkt −46° bis −47°; Siedepunkt unter Atmosphärendruck 99·7°; Siedepunkt im Vakuum (etwa 10 bis 15 mm *Hg*) 21° bis 23° C.

[1]) D. E. Strain, R. G. Kenelly und H. R. Dittmar (Ind. Engng. Chem. **31** (1939) 382) finden für den Schmelzpunkt −48° und für den Siedepunkt 100·3°.

Norrish und Brookmann[1]) erhielten bei Polymerisationsversuchen mit Methacrylsäureester unter Luft völlig unreproduzierbare Ergebnisse. Da sie ihren Ester nur durch Destillation gereinigt hatten, ist anzunehmen, daß dieser noch wechselnde Spuren von Stabilisator enthielt.

III. Einfluß der Wandreinigung und der Größe der Wandfläche.

Die Reaktionsgefäße bestanden aus gewöhnlichem Thüringer Glas[2]). Jedes Gefäß wurde zunächst mehrfach mit Wasser ausgespült und dann mehrere Tage mit destilliertem Wasser gefüllt stehen gelassen. Sodann wurden folgende vier Reinigungsmethoden hinsichtlich ihres etwaigen Einflusses auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht:

1. Mehrmals mit Aceton ausgespült und über Nacht mit Aceton gefüllt stehen gelassen. Dann 24 Stunden im Wasserstrahlvakuum bei 40° getrocknet.

2. 2 Stunden mit kräftigem Wasserdampfstrahl gedämpft, sodann getrocknet wie unter 1.

3. Die beiden vorangegangenen Methoden in der Reihenfolge 1., 2. kombiniert.

4. 24 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt stehen gelassen. Sodann mit Wasser ausgespült und nach Trocknung etwa $^1/_2$ Stunde lang auf schwache Rotglut unter angeschlossenem Wasserstrahlvakuum erhitzt. Anschließend weiter behandelt wie unter 2.

Diese Röhren wurden wie im Abschnitt I beschrieben mit Monomeren gefüllt und unter Luft $^1/_2$ bzw. 1 Stunde auf 100° C erhitzt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3. Es sind jedesmal eine Anzahl Einzelversuche und der dazugehörige Mittelwert angegeben.

Tabelle 3. Einfluß der Wandreinigung.

Zeit in Min.	Umsatz (%)							
	(1) Aceton		(2) gedämpft		(3) Acet. ged.		(4) HnO_3 usw.	
	Einzelversuche	Mittel	Einzelversuche	Mittel	Einzelversuche	Mittel	Einzelversuche	Mittel
30	2·6, 3·1, 3·05	2·0	3·3, 3·0	3·15	2·8, 2·8	2·8	2·5, 2·6, 2·4, 2·4	2·5
60	11·0, 10·0, 9·0, 9·4	9·6	12·0, 10·0	11·0	8·7, 9·3	9·0	9·3, 9·2, 8·3, 8·6, 11·3, 8·6	9·3

[1]) Norrish und Brookmann, loc. cit. [2]) Der Röhrendurchmesser betrug außen 22 mm, die Wandstärke etwa 1 mm.

Man sieht, daß die Reproduzierbarkeit sehr viel besser ist als in Tabelle 2. Sie ist noch nicht ganz befriedigend, jedoch ausreichend, besonders wenn man jede Messung wiederholt und den Mittelwert bildet. Die Reinigungsmethoden 1., 3. und 4. stimmen in ihren Ergebnissen befriedigend überein. Methode 2. liefert etwas höhere Werte. Wir haben daher im allgemeinen bei den später beschriebenen Versuchen Methode 1. angewandt. In besonderen Fällen benutzten wir auch Methode 4.

Die Beeinflussung der Polymerisation durch die Größe der Wandfläche wurde in folgender Weise untersucht. Es wurden Glasstäbe in die Reaktionsröhren gebracht, die ihre ganze Länge ausfüllten und die Wandfläche verdoppelten. Dann wurde Ester bis zu derselben Höhe eingefüllt wie bei den Vergleichsversuchen (ohne Stäbe), so daß das Verhältnis zwischen Ester und Luft in beiden Fällen gleich war. Die Reinigung der Gefäßwand und der Glasstäbe geschah nach Methode 4. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 angegeben. Man sieht, daß kein Wandeinfluß innerhalb der Fehlergrenzen zu bemerken ist. Es handelt sich daher bei der Polymerisation um eine rein homogene Reaktion.

Tabelle 4. Einfluß der Wandfläche.

Zeit in Min.	Umsatz (%) Wand einfach			Umsatz (%) Wand verdoppelt	
30	2·5 2·4	2·6 2·4	2·5 ± 0·1	2·3 2·45	2·37 ± 0·1
60	8·3 8·1	8·6	8·3 ± 0·3	7·7 8·0	7·85 ± 0·15

Die Polymerisation unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd ist, wie Tabelle 5 an vier Beispielen zeigt, besser reproduzierbar als die vorangehend mitgeteilten Versuche, jedoch war auch hierbei die

Tabelle 5.
Reproduzierbarkeit bei Versuchen mit Benzoylperoxyd.

Konz. des Peroxyds	Temp. in °C	Zeit in Min.	Umsatz (%) Einzelwerte			Umsatz (%) Mittelwert
0·3%	70	20	6·2	6·6		6·4 ± 0·2
		40	11·9	12·6	13·3	12·6 ± 0·7
4·0%	50	35	7·3	7·8	7·6	7·55 ± 0·25
		70	16·0	16·3	15·35	15·9 ± 0·5

Reproduzierbarkeit nicht ganz so gut wie beim Styrol. Wir haben daher bei allen wichtigeren Meßreihen jeden Wert mehrfach reproduziert und dann mit den daraus gebildeten Mittelwerten gerechnet.

Schließlich wurde noch untersucht, ob die Polymerisation durch geringe Mengen Wasser beeinflußt wird. Zu diesem Zweck wurde einigen Proben 1 Tropfen destillierten Wassers zugesetzt, und diese dann erhitzt. Als Mittelwert einiger Messungen ergab sich 8·9 % Umsatz in 1 Stunde, was innerhalb der Fehlergrenzen mit den „trockenen" Versuchen (vgl. Tabelle 3) übereinstimmt. Die Schwankungen der unter Luft ausgeführten Versuche können also nicht auf Feuchtigkeitsspuren zurückgeführt werden.

IV. Der Reaktionsverlauf unter verschiedenen Bedingungen.

a) Polymerisation in unverdünntem Zustand.

Aus einer großen Anzahl von durchgemessenen Polymerisationsverläufen werden im folgenden nur einige Beispiele beschrieben, aus denen der allgemeine Charakter der Reaktion hervorgeht. Wir bestimmten außer dem Bruttoumsatz noch den Polymerisationsgrad und den Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Ferner verfolgten wir laufend während der Reaktion die Viscosität des Reaktionsgemisches[1]).

In den Abb. 1 und 2 ist der Verlauf der Bruttoreaktion und der Temperaturgang für die Polymerisation unter Luft bei 100° und 140° dargestellt. Bei der tieferen Temperatur hat die Reaktion eine deutliche Induktionsperiode von etwa 13 Minuten, nach deren Ablauf erst der Umsatz merklich wird. Die Reaktion verläuft dann zunächst bis zu einem Umsatz von etwa 15 % annähernd linear mit der Zeit, um sich darauf stark zu beschleunigen. In dem Beschleunigungsbereich tritt gleichzeitig eine Temperatursteigerung um 35° ein[2]). Bei 140° sieht die Reaktion völlig anders aus. Die Induktionsperiode tritt nicht mehr auf und gleichzeitig ist von einer Reaktionsbeschleunigung im Laufe der Zeit nichts mehr zu bemerken. Die Polymerisation unter Sauerstoff (vgl. Abb. 3) zeigt das gleiche Bild, nur daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist.

---

[1]) Erscheint demnächst in Z. Elektrochem. [2]) Die Temperatureffekte wurden zuerst von englischen Autoren beschrieben, die sie jedoch nicht genauer untersucht haben. Vgl. CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **170** (1939) 300; NORRISH und BROOKMANN, loc. cit.

Um die Reaktionsbeschleunigung zu erklären, läge die Annahme nahe, daß die durch das Fortschreiten der Reaktion bedingte Viscositatserhöhung des Polymerisates die Bedingungen für die Wärme-

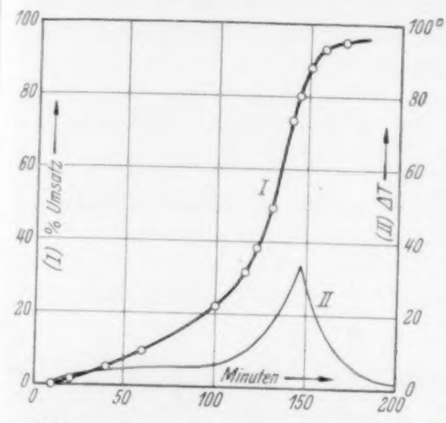


Abb. 1. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 100° C unter Luft.

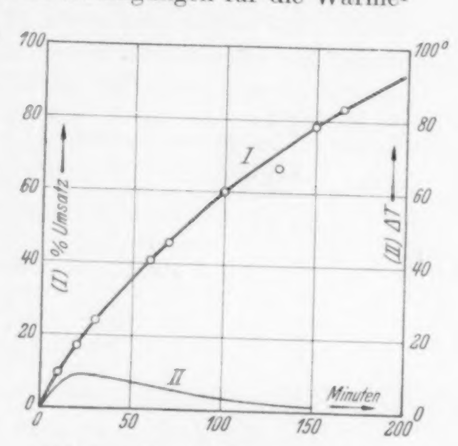


Abb. 2. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 140° C unter Luft.

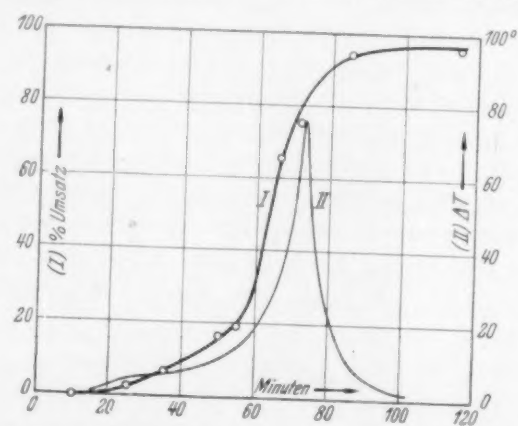


Abb. 3. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 100° C unter Sauerstoff.

ableitung (durch Konvektion) fortlaufend verschlechtert, und das die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. Eingehende Viscositätsmessungen während der Reaktion, über die a. a. O. berichtet wird, zeigten jedoch, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß die Reaktionsbeschleunigung den Charakter einer Explosion durch Kettenverzweigung im Sinne

Semenoffs hat, so daß die Temperatureffekte nur sekundäre Bedeutung haben.

Von besonderem Interesse ist die Erklärung der Erscheinung, daß bei höheren Temperaturen sowohl die Induktionsperiode wie auch der explosive Charakter der Reaktion zurücktreten. Tabelle 6 gibt über diese Effekte noch nähere Aufklärung[1]).

Tabelle 6. Induktionsperiode und angenäherte Geschwindigkeit der stationären Reaktion (Versuche unter Luft).

Temp. in °C	Induktions-periode in Min.	Zeit für 5—15% Umsatz	$v_{Br} \cdot 10^4$ (mittel)[2])	Geschwindigkeits-verlauf
90	40	85	1·8	beschleunigt
100	13·5	49	3·2	,,
110	7	24·5	6·4	,,
120	3	18	8·7	konstant
130	0	14	11	verlangsamt
140	0	12	13	,,
150	0	12	13	,,

Man erkennt, daß die Induktionsperiode bei etwa 125° verschwindet, und daß in diesem Temperaturbereich der Übergang der Reaktion von einem explosiven zu einem „stationären" Verlauf eintritt. Bei 120° überlagern sich die beiden Reaktionsmechanismen derart, daß ein annähernd linearer Verlauf bis zu etwa 90% Umsatz eintritt. In der 4. Spalte der Tabelle 6 ist die Bruttogeschwindigkeit eingetragen, die während der ersten ungefähr stationären Periode auftritt. Sie wurde berechnet aus der Zeit, die zwischen 5 und 15% Umsatz vergeht (Spalte 3). Es zeigt sich dabei, daß die Temperatur oberhalb von 120° nur noch sehr wenig beschleunigend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Oberhalb von 150° wird sogar bei Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit verlangsamt.

Die Aufklärung all dieser Erscheinungen ergibt sich in folgender Weise. Der Primärakt bei der Polymerisation unter Sauerstoffeinfluß ist eine stark zusammengesetzte Reaktion. Wie wir durch direkte Bestimmungen nachweisen konnten[3]), bildet sich zunächst aus Sauerstoff und dem Monomeren ein Peroxyd, das dann die Polymerisation einleitet. Die Reaktionsbeschleunigung durch das Peroxyd findet in

[1]) Weitere Einzelangaben bei G. V. Schulz und F. Blaschke, Z. Elektochem. **47** (1941) im Druck. [2]) Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Mol · Liter^{-1} · sec^{-1} gerechnet. [3]) Unveröffentlichte Versuche.

ähnlicher Weise statt wie beim Styrol[1]), nämlich indem sich zwischen dem Peroxyd und weiterem Monomeren zunächst eine Zwischenverbindung bildet, die durch Umlagerung oder Zerfall in das aktive Primärprodukt übergeht, von dem dann die Reaktionsketten ausgehen. Diesem Vorgang überlagert sich ein thermischer Zerfall des Peroxydes, der bei Temperaturen über 120° stärker hervortritt, so daß eine noch weiter erhöhte Temperatur dann keine merkliche Beschleunigung mehr hervorbringen kann.

Folgende Reaktionen sind demnach am Primärakt beteiligt (M bedeutet ein monomeres Molekül):

$$\text{I.}\quad M + O_2 \xrightarrow{k_0} MO_2.$$

$$\text{II.}\quad MO_2 + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} MO_2M.$$

$$\text{III.}\quad MO_2M \xrightarrow{k_3} MO_2M^*.$$

$$\text{IV.}\quad MO_2 \xrightarrow{k_4} \text{Zerfallsprodukt}.$$

V. Kettenverzweigung (Mechanismus unbekannt).

Bei tiefer Temperatur ist die Geschwindigkeitskonstante k_0 sehr klein. Das Peroxyd MO_2 bildet sich sehr langsam und daher kommt die Reaktion erst nach einer Induktionsperiode merklich in Gang. Dann stellt sich eine Zeit lang ein annähernd stationärer Reaktionsverlauf ein, da die Bildung des Peroxydes nach Reaktion I und sein Verbrauch nach II bzw. IV sich etwa die Waage halten. Inzwischen läuft der Verzweigungsvorgang an, der nach etwa 15 bis 20% Umsatz merklich wird, und dann innerhalb kurzer Zeit die Reaktion heftig beschleunigt.

Bei Temperaturerhöhung werden besonders die Reaktionen I und IV beschleunigt. Das führt einerseits zum Verschwinden der Induktionsperiode. Andererseits kann sich als Folge der Zersetzung nach IV nur noch eine geringe stationäre Peroxydkonzentration ausbilden. Infolgedessen wirken höhere Temperaturen kaum mehr beschleunigend auf die Reaktion ein. Das Verschwinden der Explosion hängt wahrscheinlich auch damit zusammen, daß bei zunehmender Temperatur das Peroxyd zersetzt und dadurch die Reaktion abgestoppt wird.

Setzt man dem Monomeren von vornherein Peroxyd zu, so bekommt die Reaktion einen wesentlich übersichtlicheren Charakter, wie Abb. 4

[1]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

zeigt. Die Induktionsperiode verschwindet, und man erhält bis zu einem Umsatz von etwa 20% einen annähernd stationären Reaktionsverlauf mit fast konstanter Bruttogeschwindigkeit. Später tritt dann auch in diesem Fall eine kräftige Reaktionsbeschleunigung mit starkem Temperaturanstieg ein. Der Mechanismus der polymerisationsfördernden Wirkung der Peroxyde läßt sich aus der stationären Anfangsperiode des Verlaufes ermitteln, wie in der nachfolgenden Arbeit beschrieben wird.

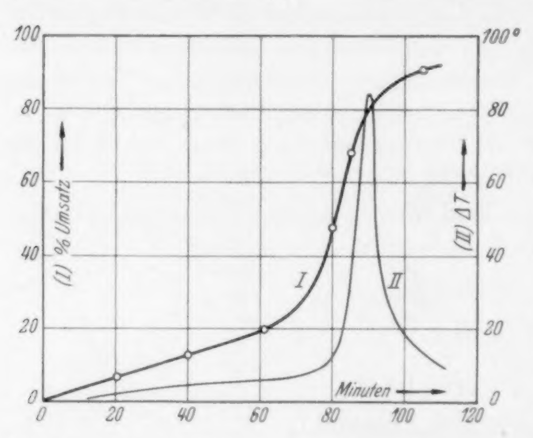


Abb. 4. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 70° C und Zusatz von 0·3% Benzoylperoxyd.

b) Polymerisation im gelösten Zustand.

Nimmt man die Polymerisation in Benzollösung vor, so zeigt sich, daß der explosive Verlauf mit zunehmender Verdünnung abnimmt, um schließlich bei Konzentrationen von 40% und darunter ganz zu unterbleiben. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation bei zwei Verdünnungen ist in Abb. 5 dargestellt. Man erkennt, daß die

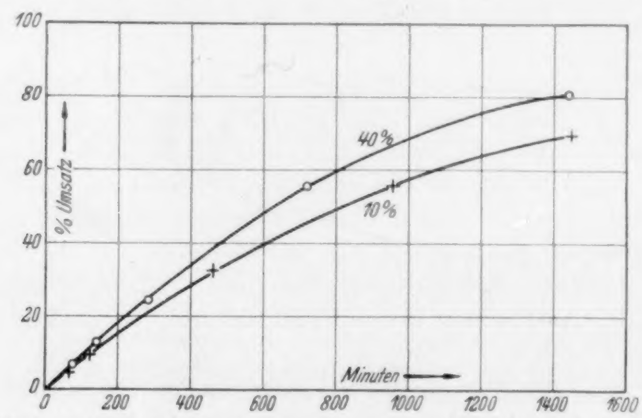


Abb. 5. Verlauf der Polymerisation im gelösten Zustand bei 50° C bei zwei Konzentrationen (40 und 10% Methacrylsäureester in Benzol). Zusatz: 1·0% Benzoylperoxyd.

Reaktion hier ein normales Aussehen gewinnt. Die genaue Analyse der in Abb. 5 dargestellten Kurven ist in der nächsten Arbeit vorgenommen.

V. Zeitliche Entwickelung des Polymerisationsgrades.

Norrish und Brookmann[1]) geben an, daß der Polymerisationsgrad des entstehenden Polymeren während der Reaktion etwa proportional dem Umsatz ansteigt. Sie schließen daraus, daß der Wachstumsvorgang die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Polymerisation sei. Wenn die Versuche der englischen Autoren zutreffen, so müßte man annehmen, daß nur ganz am Beginn der Reaktion Ketten angeregt werden, und daß dann das Fortschreiten der Reaktion nur im Wachstum dieser Ketten bestünde, was sehr unwahrscheinlich ist.

Eine genaue Bestimmung des Polymerisationsgrades nach den im Abschnitt Ic beschriebenen Methoden ergab für die Polymerisationsgrade die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte. Es zeigt sich, daß von einer Zunahme des Polymerisationsgrades während der Reaktion nichts zu bemerken ist, sondern daß dieser innerhalb der Fehler-

Tabelle 7. Umsatz und Polymerisationsgrad.

Zeit in Min.	Umsatz in %	$Z_\eta \cdot 10^2$	Polym.-Grad nach Gl. (3)
I. Unverdünnt unter Luft (100°).			
10	0·22	38·9	6440
20	1·62	40·95	6800
40	4·91	40·6	6720
60	9·71	39·0	6480
100	22·3	38·5	6380
II. Unverdünnt unter Sauerstoff (100°).			
10	0·005	—	—
25	2·45	20·0	3240
35	6·84	23·8	3880
50	16·63	19·3	3120
55	19·11	22·4	3650
65	26·2	20·9	3390
III. Unverdünnt + 0·3% Peroxyd (70°).			
20	6·4	18·05	2910
40	12·9	16·7	2690
61	21·0	16·5	2690
80	46·7	20·8	3240
105	92·2	18·0	2880

[1]) Norrish und Brookmann, loc. cit.

grenze konstant bleibt, was wir auch schon früher beim Styrol gefunden hatten[1]). Daraus ist zu schließen, daß die Länge der Reaktionsketten während der Reaktion annähernd konstant ist, was die Aufklärung des Reaktionsmechanismus sehr erleichtert. Wir haben noch eine große Anzahl weiterer Messungen ausgeführt, die alle das gleiche Resultat ergaben. Es bleibt uns daher nur der Schluß übrig, daß die Ergebnisse von NORRISH und BROOKMANN auf Versuchsfehlern beruhen.

Die erwähnten Autoren suchen ihre Ansicht, daß das Kettenwachstum geschwindigkeitsbestimmend sei, auch noch durch Versuche über die Mischpolymerisation von Methacrylsäureester mit Styrol zu beweisen. Wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde, handelt es sich jedoch bei dieser Fragestellung um ein Scheinproblem, da bei Kettenreaktionen die Teilreaktionen in keinem festen Verhältnis zueinander stehen (wie bei Stufenreaktionen) und daher keine einzelne von ihnen die Geschwindigkeit allein bestimmen kann[2]).

VI. Polymerisation unter Stickstoff.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß das Styrol rein thermisch zur Polymerisation angeregt werden kann, jedoch das Vinylacetat nach den Untersuchungen von STAUDINGER und SCHWALBACH[3]) sowie CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL[4]) bei Ausschluß von Sauerstoff nicht polymerisiert, war es von Interesse nachzuprüfen, ob der Methacrylsäureester sich mehr dem Styrol oder dem Vinylacetat in dieser Hinsicht anschließt. Es wurden zu diesem Zweck einige Polymerisationsversuche unter reinstem Stickstoff ausgeführt.

Den Stickstoff entnahmen wir einer Bombe „Griesogen" aus Griesheim. Er wurde vor Eintreten in die Apparatur über aktives Kupfer nach MEYER und RONGE[5]) geleitet. Die Fluorescenzprobe mit Trypaflavin nach KAUTZKY und HIRSCH[6]) ergab, daß keine Spuren von O_2 dem so behandelten Stickstoff mehr beigemischt waren. Unter einem schwachen Strom von so gereinigtem Stickstoff wurde das Monomere (das nach dem im Abschnitt II beschriebenen Verfahren hergestellt war) in die Einschmelzröhren direkt hineindestilliert. Die Röhren waren nach Verfahren 4 gereinigt und unmittelbar vor der Destillation von anhaftendem Sauerstoff befreit, indem mehrmals

---

[1]) H. STAUDINGER und W. FROST, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2351. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 116. [3]) H. STAUDINGER und SCHWALBACH, Liebigs Ann. Chem. **428** (1931) 8. [4]) CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL, loc. cit. [5]) F. R. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. **52** (1939) 637. [6]) H. KAUTZKY und A. HIRSCH, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 126.

evakuiert und Stickstoff eingeleitet wurde, wobei auf schwache Rotglut erhitzt wurde.

Tabelle 8. Polymerisation unter Stickstoff.

Temp, in °C	Dauer in Std.	Umsatz %	$Z_\eta \cdot 10^2$	P	$v_{Br} \cdot 10^6$
70	120	0·958	135	22 700	0·209
70	120	0·982	136	23 100	0·215
100	22	3·16	96·1	16 150	3·76
100	22	3·07	95·3	16 000	3·66
100	24	4·22	86·8	14 100	4·6
100	24	4·08	88·3	14 800	4·5

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Man erkennt z. B. aus einem Vergleich mit Tabelle 6, daß die Bruttogeschwindigkeit bei 100° etwa 70mal langsamer ist als unter Luft. Daraus ergibt sich zunächst, daß bei der Auswertung der Versuche mit Luft, Sauerstoff oder Peroxyden eine eventuell gleichzeitig auftretende thermische Polymerisation vollständig vernachlässigt werden kann.

Die Frage, ob es sich überhaupt bei dieser Reaktion um eine rein thermische Polymerisation handelt, oder ob etwa noch Spuren von Sauerstoff, die irgendwie in die Apparatur gelangt sind, die Polymerisation hervorgerufen haben, wird sich endgültig erst entscheiden lassen, wenn ein größeres Versuchsmaterial vorliegt. Die befriedigende Reproduzierbarkeit der Versuche und die erhebliche Sorgfalt, mit der Sauerstoff ferngehalten wurde, sprechen jedoch dafür, daß hier tatsächlich eine thermische Polymerisation vorliegt.

Interessant ist ein Vergleich mit den früher beim Styrol erhaltenen Werten[1]). In der Tabelle 9 sind die entsprechenden Zahlen einander gegenübergestellt. (Die eingeklammerten Zahlen sind extrapoliert.) Man sieht, daß die Bruttogeschwindigkeit beim Styrol in dem untersuchten Temperaturbereich um etwa eine Größenordnung

Tabelle 9. Vergleich von Styrol und Methacrylsäuremethylester.

Temp. in Graden	$v_{Br} \cdot 10^5$ M.-Ester	$v_{Br} \cdot 10^5$ Styrol	Polymerisationsgrad M.-Ester	Polymerisationsgrad Styrol
70	0·021	(0·58)	23 000	—
100	0·37	5·24	15 000	1900
130	(6·51)	47·2	—	1400

[1]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 184.

über der des Esters liegt. Rechnet man auf die Geschwindigkeit des Primäraktes um, so wird der Unterschied noch um etwa eine Größenordnung größer, da die Ketten des Methacrylsäureesters etwa zehnmal länger sind als die des Styrols, unter den gleichen Bedingungen.

Vielfach werden Polymerisationen, die unter Luft ausgeführt worden sind, als thermische bezeichnet[1]). Das ist beim Styrol einigermaßen korrekt, da dieses leicht thermisch anzuregen ist, so daß die Polymerisation unter Luft sich nicht wesentlich von der unter Stickstoff unterscheidet[2]). Für den Methacrylsäureester ist jedoch diese Bezeichnung durchaus irreführend, da die Polymerisation hier zum weitaus überwiegenden Anteil durch den Sauerstoff verursacht wird.

Bei der Polymerisation des Styrols unter Luft sind früher gelegentlich schwach angedeutete Induktionsperioden beobachtet worden[3]). Das kann man jetzt leicht dadurch erklären, daß sich der thermischen eine durch Sauerstoff angeregte Polymerisation überlagert, die aus denselben Gründen wie beim Methacrylsäureester eine (allerdings schwächere) Induktionsperiode zeigt. Stärkere beim Styrol gefundene Induktionsperioden[4]) beruhen jedoch auf unsauberen Versuchsmethoden, z. B. ungenügender Reinigung des Ausgangsmaterials[5]).

VII. Fortführung der Untersuchungen.

Auf Grund der in dieser Arbeit ermittelten genaueren experimentellen Bedingungen konnte die Kinetik der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters weitgehend aufgeklärt werden. Bei diesen Arbeiten hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die annähernd stationäre von der explosiven Periode abzutrennen. Die Aufklärung der Peroxydwirkung innerhalb der stationären Periode wird in der anschließend erscheinenden Arbeit in dieser Zeitschrift beschrieben. Die Analyse der explosiven Reaktionsperiode erscheint etwa gleichzeitig in der Zeitschrift für Elektrochemie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft und der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Methacrylsäureester wurde uns von der I. G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

[1]) Vgl. z. B. F. Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Leipzig 1941. [2]) G. V. Schulz und E. Husemann, Angew. Chem. **50** (1937) 767. [3]) J. W. Breitenbach und H. Rudorfer, Mh. Chem. **70** (1937) 37. [4]) H. Mark und R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. [5]) Vgl. Abschnitt II.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Über die zu Stickoxydul führende katalytische Oxydation von Ammoniak an oxydischen Kontakten.

Von

W. Krauß und **Adalbert Neuhaus.**

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 41.)

An verschiedenen oxydischen Kontakten wird die Ammoniakoxydation untersucht. Es entstehen hierbei N_2, N_2O und NO. Nach den Versuchen verteilt sich das primär entstehende Hydroxylamin neben einem möglichen Eigenzerfall, auf Reaktionen mit Sauerstoffatomen und -molekülen. Hierbei führen die Reaktionen mit Sauerstoffatomen, je nach deren Konzentration, über HNO zu N_2O und N_2, die mit Sauerstoffmolekülen zu HNO_2 und N_2. Aus dem gebildeten HNO_2 wird schließlich NO. Die Reaktion mit Sauerstoffmolekülen erfolgt im allgemeinen wegen der größeren Aktivierungswärme erst bei höherer Temperatur. Die Ausbeuten an NO und N_2 sind in diesem Falle bestimmt durch das Verhältnis von $NH_3 : O_2$ im Ausgangsgas. Wesentlich erscheint für eine NO-Bildung, daß die Konzentration der verfügbaren Sauerstoffatome bei höherer Temperatur klein ist, um die unerwünschten Reaktionen über HNO zu unterbinden, dagegen die Sauerstoffkonzentration des Gases groß, um allein die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ hervortreten zu lassen.

Das Reaktionsschema ist das gleiche wie bei den Versuchen an Platin.

Daß die katalytische Ammoniakoxydation unter Umständen zu N_2O als Hauptprodukt führen kann, hat A. v. Nagel[1]) durch Versuche an manganhaltigen Kontakten gezeigt. Er hat später mitgeteilt[2]), daß auch andere oxydische Kontakte im gleichen Sinne wirken, wenn auch nicht ganz so günstig. Doch sind nähere Mitteilungen nur über die erstgenannten gemacht worden.

Bei diesen Versuchen entstand bei niedrigsten Temperaturen bevorzugt N_2, dann folgte mit steigender Temperatur neben N_2 mehr und mehr N_2O, dann ging die N_2O-Ausbeute herunter, die an N_2 wieder herauf, und schließlich setzte in steigendem Maße die von NO ein. Die N_2-Bildung bei tiefer Temperatur beschränkt sich nun nicht allein auf die oxydischen Kontakte. Sie wurde auch an Platin von B. Neumann und H. Rose[3]) und L. Andrussow[4]) beobachtet. Es

[1]) A. v. Nagel, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754. [2]) A. v. Nagel, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 75. [3]) B. Neumann und H. Rose, Z. angew. Chem. **33** (1920) 45. [4]) L. Andrussow, Z. angew. Chem. **39** (1926) 166.

erschien als eine lohnende Aufgabe, die diesem Wechsel der Reaktionsprodukte zugrunde liegenden Teilreaktionen aufzuklären, von denen für N_2O und NO bereits in den Arbeiten von M. Bodenstein[1]), M. Bodenstein und G. Büttner[2]), W. Krauss[3]) und W. Krauss und H. Schuleit[4]) plausible Vorstellungen entwickelt worden waren, während die Bildung von N_2 bei tiefen Temperaturen, wo an gleichzeitige NO-Bildung noch gar nicht zu denken ist, noch nicht eingehend erörtert ist. Über Möglichkeiten der Deutung haben L. Andrussow[5]) und W. Krauss[3]) kurz berichtet.

Um die Aufgabe zu lösen, wollten wir uns zunächst der Methode von Bodenstein und Büttner bedienen, bei der bei sehr kleinen Drucken die intermediären Produkte an der Gefäßwand mit flüssiger Luft ausgefroren und nach Beendigung des Versuches chemisch charakterisiert wurden. Dazu wurde MnO_2 elektrolytisch auf einem Platinblechstreifen niedergeschlagen, den wir dann versuchten, an Stelle des Platinstreifens jener Methode zu verwenden. Es stellte sich aber heraus, daß der so hergestellte Kontakt nicht haltbar war. Wir haben daher die Methode sehr bald aufgegeben und haben über gekörnte Kontakte bei Atmosphärendruck ein Gemenge von NH_3 und Luft geschickt und die bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Produkte mit den üblichen analytischen Methoden bestimmt.

Nach dieser einfachen Methode haben wir neben dem von v. Nagel bearbeiteten Manganoxyden eine größere Anzahl weiterer oxydischer Kontakte untersucht, deren recht unterschiedliches Verhalten sich sehr lehrreich erwiesen hat für die Beantwortung der Frage, wie der Wechsel der verschiedenen Reaktionsprodukte zu deuten ist.

Wir geben im folgenden zunächst eine kurze Beschreibung der Einzelheiten der Versuchsanordnung, dann eine Zusammenfassung der Beobachtungen und schließlich eine Besprechung der Hinweise, die diese zur Beantwortung der untersuchten Frage bieten.

Ausführung der Versuche.

Die Methode der bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuche war kurz die folgende: Die Gase, Ammoniak und Luft und, soweit

[1]) M. Bodenstein, Helv. chim. Acta **18** (1935) 758. Trans. Amer. electrochem. Soc. **71**, 6 (1937) 353. [2]) M. Bodenstein und G. Büttner, Trab. IX Congr. Quím. pura appl. **3** (1937) 475. [3]) W. Krauss, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 83. [4]) W. Krauss und H. Schuleit, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 1. [5]) L. Andrussow, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927) 60.

notwendig, Sauerstoff, strömten über geeichte Strömungsmesser in ein Mischgefäß. Von hier gelangten sie über den, in einem beheizten Glasrohr befindlichen Oxydkontakt. Die Reaktionsprodukte N_2O, NO[1]) bzw. NO_2 und noch vorhandenes NH_3 wurden in einer hinter dem Kontakt befindlichen Falle ausgefroren. Stickstoff, etwa entstandener Wasserstoff und restlicher Sauerstoff gingen ins Freie. Die ausgefrorenen Stoffe wurden, nach Oxydation des NO durch zugesetzten Sauerstoff, durch Destillation getrennt und der Analyse unterworfen.

Der Kontakt bestand aus Preßlingen von 2 bis 3 mm Länge und etwa 1 mm Durchmesser, die zu einer Höhe von 2 cm aufgeschichtet waren. Die Temperatur wurde in der Mitte der Kontaktmasse mit einem Thermoelement bestimmt. Auf eine eingehende Beschreibung der Apparatur kann hier verzichtet werden. Sie ist in der Dissertation von A. NEUHAUS[2]) wiedergegeben. Es sei hier nur noch kurz über die analytischen Methoden berichtet.

Analytische Methoden.

Bestimmt wurden nur die mit flüssiger Luft ausfrierbaren Reaktionsprodukte, einschließlich des noch vorhandenen NH_3. Die nicht kondensierbaren Anteile konnten aus Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Sie wurden nicht ermittelt, da durch die Verwendung von Luft ein sehr großer Ballast von Stickstoff vorhanden war, neben dem die in der Reaktion entstandenen permanenten Gase nur schwer zu bestimmen gewesen wären. Für unsere Versuche waren sie außerdem nicht von besonderem Interesse.

Die Trennung der Stickoxyde NO und NO_2 von N_2O und NH_3 wurde folgendermaßen durchgeführt: In die noch mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle wurde nach kurzem Abpumpen der permanenten Gase Sauerstoff von 200 mm Druck gegeben. Die ausgefrorenen Stoffe wurden dann aufgetaut, wobei sich die Oxydation des NO vollzieht. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden konnte dann alles wieder mit flüssiger Luft ausgefroren und der restliche Sauerstoff schnell abgepumpt werden. Dann wurde die Falle in feste Kohlensäure gestellt und N_2O und noch vorhandenes NH_3 in eine zweite in flüssiger Luft befindliche Falle destilliert, deren Volumen bekannt war. Nach Überführung der letzteren auf Zimmertemperatur konnte hier aus dem Druck ihre Gesamtmenge bestimmt werden.

In die noch mit fester Kohlensäure gekühlte erste Falle wurde eine bestimmte Menge $^1/_{10}$ norm. Lauge gegeben und die Wände schnell bespült. Nach langsamem Auftauen, wobei das Gefäß verschlossen gehalten und öfter umgeschüttelt wurde, wurde die Lauge zurücktitriert; ihr Verbrauch lieferte die Menge des NO.

[1]) Der Dampfdruck des NO bei der Temperatur der flüssigen Luft ist 0·5 mm *Hg*. Bei den angewandten Verhältnissen wird daher ein Umsatz zu NO von weniger als 1% des angewandten Ammoniaks nicht erfaßt. Wegen der Schwierigkeit, aus dem verdünnten Gas, diesen Anteil noch zu absorbieren, wurde der Verlust in Kauf genommen. [2]) A. NEUHAUS, Berliner Diss. D 11 1940.

Das in der zweiten Falle befindliche N_2O bzw. NH_3 wurde teilweise in ein etwa 2 cm³ fassendes Röhrchen übergefroren, von dort wurde das Gas in eine 100 cm³-Bürette verdampft und gesaugt und schließlich einer Gasanalyse unterworfen.

Die Trennung des N_2O von Ammoniak und dessen Bestimmung erfolgte durch Absorption des Ammoniaks in Phosphorsäure. Die übliche Methode der Bestimmung von Ammoniak mit Schwefelsäure versagte, da diese, wie OESTERHELD[1]) zeigte, im Gegensatz zu Phosphorsäure merkliche Mengen von N_2O absorbiert. Ein Versuch über die Löslichkeit von N_2O in Phosphorsäure ergab, daß von 27 cm³ angewandtem N_2O nach 25 Minuten nichts absorbiert war, während Ammoniak praktisch augenblicklich mit Phosphorsäure reagierte.

Stickoxydul wurde — nach Entfernung des Ammoniaks — durch Absorption in absolutem Alkohol bzw. zur Kontrolle durch Zersetzung am glühenden Platindraht bestimmt. Der letzten Methode liegt die Gleichung $2N_2O = 2N_2 + O_2$ zugrunde. Aus der Druckzunahme kann das vorhandene N_2O ermittelt werden. Die Temperatur des Platindrahtes war ungefähr 1200° C, die Glühdauer 10 Minuten. Eine Vergleichsbestimmung mit reinem N_2O von je 100 mm Druck nach den beiden Methoden ergab, bezogen auf 100 angewandtes N_2O, folgende auf ganze Zahlen abgerundete Werte:

Durch Absorption: 100,
Durch Zersetzung: 96.

Das Manko der zweiten Bestimmung dürfte zum größten Teil durch die starke Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit gegen Ende bedingt sein. Der Endpunkt wurde nicht abgewartet, da diese Methode lediglich die Absorptionswerte kontrollieren sollte.

Die Trennung der Oxyde voneinander durch Destillation wurde in Blindversuchen untersucht. Zur Anwendung gelangte ein Gemisch von $NO:N_2O = 1:1$. Von 100 angewandtem N_2O bzw. NO wurden die in der folgenden Tabelle ausgegebenen abgerundeten Mengen nach der Trennung wiedergefunden.

Tabelle 1.

	NO	N_2O
1.	100	100
2.	96	100
3.	99	99
Mittel:	98	99

Versuchsergebnisse.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen entsprach die Zusammensetzung des Gasgemisches NH_3-Luft einem Verhältnis $NH_3:O_2 = 1:1$. Da vergleichbare Bedingungen bei allen Katalysatoren vorliegen sollten, wurde dieses Verhältnis nicht variiert. Lediglich bei einigen Versuchen mit Nickeloxydkontakten ist aus besonderen

[1]) G. OESTERHELD, Z. anorg. allg. Chem. **86** (1914) 105.

Gründen durch Zusatz von O_2 zum NH_3-Luft-Gemisch unter Beibehaltung der Gesamtströmungsgeschwindigkeit das Mischungsverhältnis $NH_3:O_2$ von 1:1 bis 1:3 variiert worden. Die Strömungsgeschwindigkeit war $\sim 700 \cdot 10^{-6}$ Mole NH_3 je Minute. Zur Vertreibung der Luft strömte das Gasgemisch vor Beginn des eigentlichen Versuches einige Zeit über den erhitzten Kontakt.

Von einer tabellenmäßigen Darstellung wird abgesehen, da die Kurven mit hinreichender Genauigkeit die Ergebnisse wiedergeben und anschaulicher sind als das reine Zahlenmaterial. Dieses ist in der Dissertation von A. Neuhaus veröffentlicht. Die Abszissen der Kurven sind die Temperaturen in Graden Celsius, die Ordinaten die Ausbeuten an den gefundenen Stoffen N_2O, NO, während bei NH_3 nicht die gefundene Menge, sondern die zerfallene, bezogen auf 100 angewandtes NH_3, angegeben ist.

Mangonoxyd-Kontakte.

Zunächst wurde das schon von A. v. Nagel[1]) als geeigneter Kontakt zur Stickoxydul-Bildung erkannte MnO_2 noch einmal untersucht.

Als Katalysatormaterial wurden verwandt:

1. Pyrolusit gekörnt (etwa 80%, Kahlbaum),
2. Pyrolusit gepulvert und zu Pillen gepreßt,
3. das Abbauprodukt des MnO_2, das Mn_2O_3.

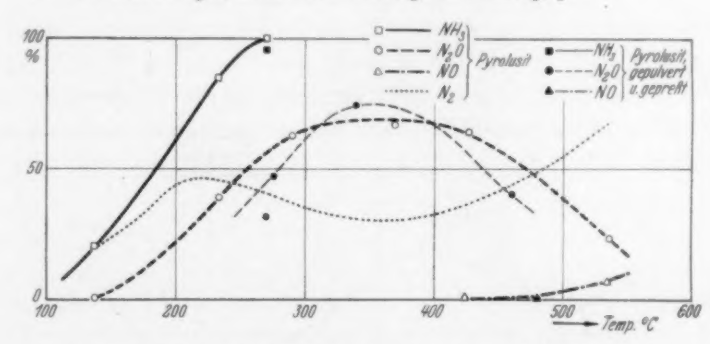


Abb. 1. Pyrolusit. Temperaturverlauf der Oxydation.

Abb. 1 gibt für Pyrolusit (gekörnt und gepulvert) die erhaltenen Werte für N_2O, NO sowie den Ammoniakumsatz an. Die Versuche zeigen, daß die Herstellungsart der Katalysatoren keinen allzu großen

[1]) A. v. Nagel, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754.

Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit hat. In Übereinstimmung mit A. v. NAGEL tritt zunächst N_2 auf, ihm folgt N_2O und schließlich NO. Im Temperaturgebiet des Abfalls der N_2O-Kurve tritt noch einmal in verstärktem Maße Stickstoff auf.

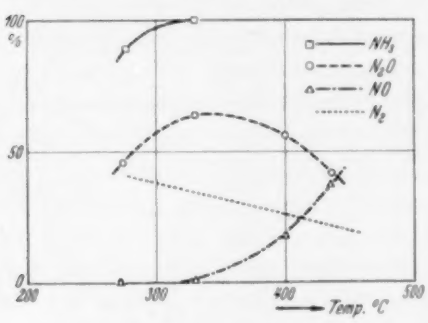


Abb. 2. Mn_2O_3. Temperaturverlauf der Oxydation.

Im Anschluß wurde auch das Abbauprodukt von MnO_2, das Mn_2O_3, untersucht. Die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß auch hier die Produkte in der gleichen Reihenfolge und in ähnlichen Temperaturgebieten auftreten. Dies bedeutet, daß sich zwar nicht durchgängig das Gleichgewicht, aber doch eine stationäre Konzentration von O-Atomen am Mn_2O_3 sehr schnell einstellt. NO tritt schon früher auf als bei Pyrolusit, dagegen fällt die N_2-Ausbeute mit steigender Temperatur.

Bariumoxyd.

Es ist bekannt, daß das reversible Gleichgewicht $BaO_2 \rightleftarrows BaO + {}^1/_2 O_2$ besteht. Es war zu vermuten, daß auch hier N_2O gebildet wurde. Die Versuche der Abb. 3 bestätigen das.

Im Gegensatz zu MnO_2 ist die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur sehr gering. Es entsteht praktisch nur N_2O. Das Gebiet der NO-Bildung wurde nicht erreicht, da die Temperatur wegen Sinterns des Kontaktes nicht über 440° C gesteigert werden konnte.

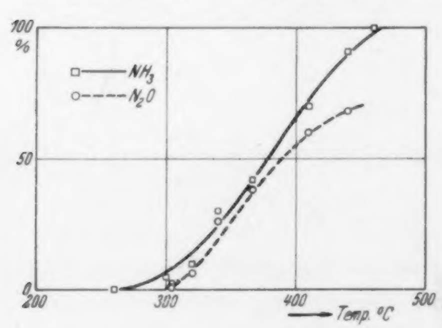


Abb. 3. Bariumsuperoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

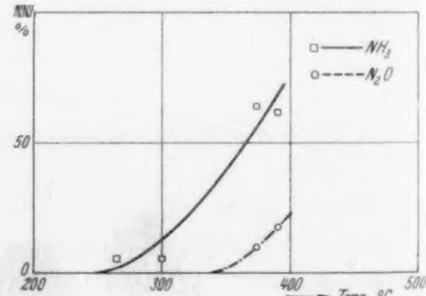


Abb. 4. Bariumoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Jedoch zeigte auch der gesinterte Kontakt bis 550° C keine *NO*-Bildung.

Schließlich wurden noch Versuche an einem *BaO*-Kontakt gemacht. Auch hier ergab sich eine — wenn auch geringe — N_2O-Ausbeute. Diese N_2O-Bildung ist verständlich, da sich mit dem Luftsauerstoff des Gasgemisches eine stationäre Sauerstoff-Atom-Konzentration bilden wird. Im wesentlichen tritt hier eine Stickstoffbildung ein. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Wismutoxyd-Kontakte.

Versuche am Bi_2O_3-Kontakt (Abb. 5) ergeben keine Bildung von N_2O. Von etwa 500° C an tritt *NO* auf. Während Ammoniak schon von 250° C an in steigendem Maße verbraucht wird. Zwischen 300° und 500° führt die Reaktion lediglich zu N_2.

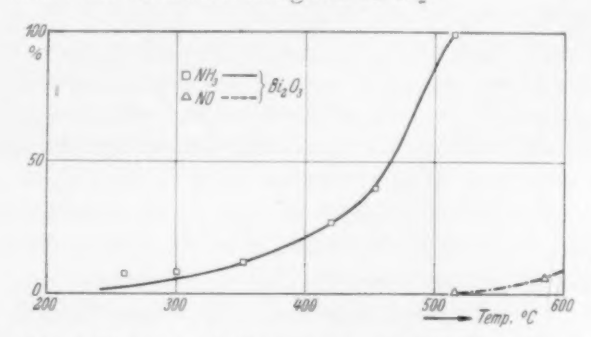


Abb. 5. Wismutoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Eisenoxyd- und Eisenoxyd-Wismutoxyd (I. G.)-Kontakte.

Wir haben noch den weiteren Bestandteil des I.G.-Kontaktes, das Fe_2O_3, untersucht. Wie Abb. 6 zeigt, bildet sich bei Temperaturen

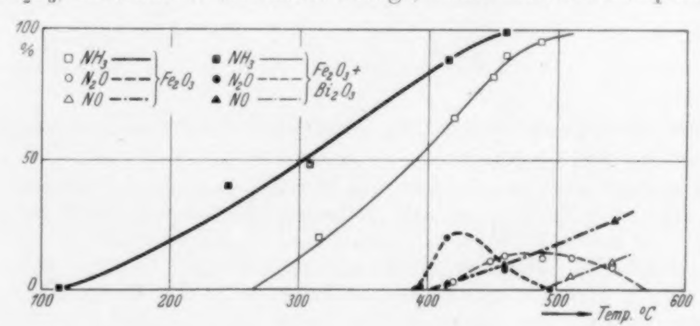


Abb. 6. Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakt. Temperaturverlauf der Oxydation.

über 400° C eine geringe Menge N_2O; in der Hauptsache wird wieder Stickstoff gebildet, oberhalb 500° C trat NO auf.

Auch der Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakt bildet, wie schon BODENSTEIN[1]) zeigte, N_2O in mäßiger Ausbeute, die auf das im Kontakt enthaltene Eisenoxyd zurückzuführen sein dürfte. Im wesentlichen tritt unter den gewählten Bedingungen bei tiefer Temperatur Stickstoff auf. Oberhalb 400° erhält man in steigender Menge Stickoxyd (Abb. 6).

Nickeloxyd.

Da mit aller Wahrscheinlichkeit die Bildung von N_2O an eine gewisse Konzentration von leicht beweglichen — an den Gitterpunkten nicht mehr festgehaltenen — Sauerstoffatomen (aktiver Sauerstoff) geknüpft ist, lag es nahe, zur Prüfung solche Oxyde als Kontakt zu verwenden, die Sauerstoff in atomarer Form[2]) in ihr Gitter einlagern, ohne die Gitterstruktur zu ändern. Das sind Oxyde, bei denen der überschüssige Sauerstoff an sogenannten Fehlordnungsstellen eingebaut ist, wie bei MnO, CoO, NiO, bei denen LE BLANC und Mitarbeiter[3]) nachweisen konnten, daß sie mit Sauerstoff Verbindungen der Form $MeO \cdot xO$ bilden, d. h. es sind Sauerstoffatome über das stöchiometrische Verhältnis hinaus innerhalb des Gitters des Metalloxydes vorhanden. Es müßte dann ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der O-Atom-Konzentration, die sich bei gegebenem Gasgemisch und gegebener Temperatur einstellt, und der N_2O-Ausbeute bestehen.

Beim Nickeloxyd existiert nun nach LE BLANC und H. SACHSE[4]) nur das Oxyd NiO, das bis etwa 1·05 O-Atome einlagern kann, so daß alle höheren Oxyde Substanzen der Form $NiO \cdot xO$ darstellen. Es handelt sich dabei um eine Fehlordnung, wie sie von C. WAGNER[5]) u. a. beschrieben ist. Hier muß es also möglich sein, den Zusammenhang zwischen der O-Atom-Konzentration und der N_2O-Ausbeute zu

---

[1]) M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **36** (1930) 756 (Diskussionsbemerkung).
[2]) Es soll hier nicht untersucht werden, in welcher Form der Sauerstoff endgültig eingebaut ist, ob als Ion oder nicht. Vgl. hierzu C. WAGNER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 173.
[3]) M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926) 58. M. LE BLANC und G. WEHNER, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 59. M. LE BLANC und E. MÖBIUS, Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 151.
[4]) M. LE BLANC und H. SACHSE, a. a. O.
[5]) C. WAGNER, vgl. z. B. Physik. Z. **36** (1935) 721. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. Vgl. hierzu besonders auch C. WAGNER und K. HAUFFE, Z. Elektrochem. **44** (1938) 173.

finden, da der gesamte maßgebende Sauerstoff in aktiver Form vorliegt und außerdem analytisch bestimmbar ist.

Voraussetzung für eine quantitative Betrachtung ist die Berechtigung der Annahme, daß sich für den aktiven Sauerstoff das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Innerem des Katalysators schnell einstellt. Für unsere zunächst nur qualitative Untersuchung ist die Erfüllung dieser Bedingung nicht unbedingt erforderlich.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in den Metalloxyden wurde die von M. LE BLANC und H. SACHSE[1]) ausgearbeitete Methode angewandt, die auf der Tatsache beruht, daß der aktive Sauerstoff aus salzsaurer KJ-Lösung Jod ausscheidet, welches titriert werden kann.

Diese Methode war kurz folgende: eine bestimmte Menge des Oxydes wurde in einer Art Waschflasche, deren Zu- und Ableitungsrohr mit einem Hahn versehen war, mit etwa 30 cm³ $^1/_{10}$ norm. Kaliumjodidlösung und 150 cm³ verdünnter Salzsäure versetzt. Darauf wurde zur Entfernung des Luftsauerstoffes etwa 30 Minuten reiner Stickstoff durchgeleitet und die Hähne geschlossen. Nach 48 Stunden konnte das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert werden. Da Nitrat oder Nitrit ebenfalls mit KJ reagieren, wurde jeweils geprüft, ob diese Substanzen im Kontakt vorhanden waren. Sie wurden in keinem Falle gefunden.

Die Darstellung des Oxydes erfolgte in der von M. LE BLANC und H. SACHSE angegebenen Weise durch Erhitzen von Nickelcarbonat bei 500° C. Das Produkt wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Beim Verpressen färbte es sich durch Hinzukommen von Luft dunkelgrau. Es enthielt dann also schon eine geringe Menge aktiven Sauerstoff.

Zur Durchführung der Versuche wurden dem Ammoniak-Luft-Gemisch variable Mengen Sauerstoff zugesetzt und darauf geachtet, daß die Gesamtströmungsgeschwindigkeit erhalten blieb. Es war zu erwarten, daß sich für jeden Sauerstoffdruck nach einer gewissen Zeit eine stationäre Konzentration an aktivem Sauerstoff einstellt[2]). Die angenäherte und für unsere Betrachtung hinreichende Reversibilität dieser Einstellung zeigt Tabelle 2, bei der die Versuche in der angegebenen Reihenfolge gemacht wurden. Der erste und letzte Versuch mit dem Verhältnis $NH_3 : O_2 = 1 : 1$ stimmen sehr nahe überein.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das jeweilige Gasgemisch 40 Minuten über den Kontakt strömte, ehe der eigentliche

[1]) M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926) 58. H. SACHSE, Diss. Leipzig 1925. [2]) Ein wirklicher Gleichgewichtszustand wird bei diesen tiefen Temperaturen sich nicht einstellen. Hierzu sind wesentlich höhere Temperaturen notwendig, wie C. WAGNER zeigte.

Versuch begann. Nach dieser Zeit war, wie Vorversuche zeigten, ein stationärer Zustand erreicht. Nach den Versuchen wurde jedesmal unter Stickstoff eine Kontaktprobe zur Analyse entnommen.

Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte bei diesen Versuchen. Die Spalten der Tabelle haben folgende Bedeutung: Zusammensetzung des Gasgemisches, Versuchsdauer in Minuten, angewandtes Ammoniak in Mikromolen, gebildetes Stickoxydul in Mikromolen, Ausbeute an N_2O, bezogen auf 100 angewandtes NH_3 und die analytisch ermittelte Konzentration des aktiven Sauerstoffes in O-Atomen je 1 NiO.

Tabelle 2. Temperatur: 300° C.

$NH_3 : O_2$	Zeit Min.	$NH_{3\,D}$	N_2O_g	% N_2O	Akt. Sauerstoff O-Atome/1 NiO
1:1·0	5·0	3500	322	18	0·21
1:2·1	5·0	3350	1030	60	0·63
1:2·6	6·0	4010	1470	73	0·76
1:2·9	5·0	3450	1370	68	0·85
1:1·0	5·0	3400	431	25	0·29

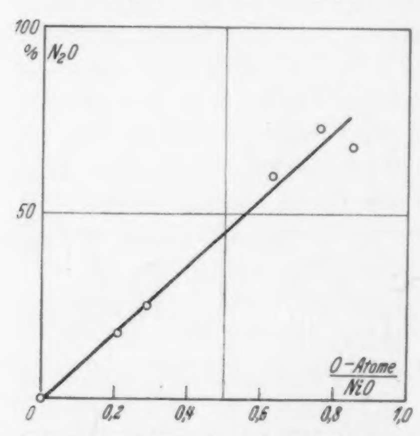


Abb. 7. Nickeloxyd. Abhängigkeit der N_2O-Ausbeute von der Konzentration des aktiven Sauerstoffes.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7 wiedergegeben[1]). Die Abszisse ist die Konzentration der Sauerstoffatome je 1 Molekül NiO, die Ordinate die Ausbeute an N_2O. Diese ist proportional dem Sauerstoffatomgehalt des Nickeloxydes, die N_2-Bildung hingegen umgekehrt proportional. NO wird selbst bei großem Sauerstoffüberschuß der Gase ($NH_3:O = 1:2{\cdot}9$) nicht gefunden.

Wir haben weiterhin den Temperaturverlauf der Oxydation an NiO mit einem Gasgemisch $NH_3:O_2 = 1:1$ untersucht. Abb. 8 zeigt die Ergebnisse. Auch hier erhält man zunächst N_2, dann ab 150° N_2O und schließlich oberhalb 400° NO. Das handelsübliche Ni_2O_3 (Kahlbaum) zeigt praktisch das gleiche Verhalten. Die Ergebnisse sind mit in Abb. 8 eingetragen.

[1]) Diese Versuche sollen nach dem Kriege fortgesetzt werden.

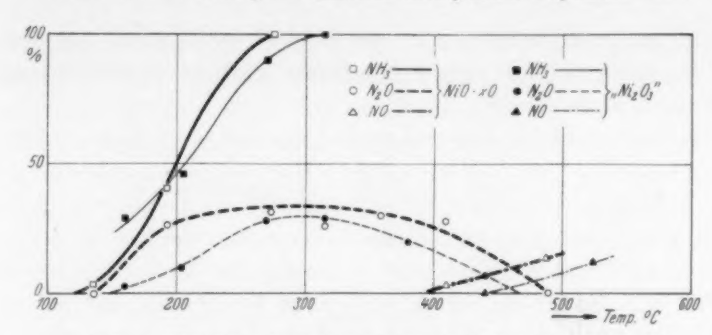


Abb. 8. Nickeloxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Erörterung der Versuche.

Bevor wir in eine Erörterung der mitgeteilten Ergebnisse eintreten, sei das bisher aufgestellte Reaktionsschema noch einmal zusammengestellt:

$$NH_3 + O = NH_3O, \quad (1)$$
$$NH_3O + O = HNO + H_2O, \quad (2)$$
$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O \; (HNO_2 \text{ zerfällt zu } NO)^{1)}, \quad (3)$$
$$NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O, \quad (4a)$$
$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O, \quad (4b)$$
$$HNO + HNO = N_2O + H_2O. \quad (5)$$

Wir können nunmehr feststellen, wie weit unsere Versuchsergebnisse von diesem Schema wiedergegeben werden.

Das mit den Sauerstoffatomen gebildete NH_3O verteilt sich auf die Reaktionen mit O_2-Molekülen und O-Atomen, von denen erstere NO und N_2 entsprechend (3) und (4b), letztere N_2O und N_2 gemäß (5) und (4a) ergeben.

HNO wird nach (2) sich dann in größerer Menge bilden, wenn der Kontakt reichlich O-Atome enthält, wie etwa MnO_2, $NiO \cdot xO$, oder auch wenn Reaktion (1) ($NH_3 + O$) langsam geht, da dann wenig O-Atome bei (1) verbraucht werden und für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Der letzte Fall dürfte am BaO_2 vorliegen. Ein Kontakt, bei dem sowohl wenig Sauerstoffatome verfügbar sind als

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Nach neueren Betrachtungen von M. Bodenstein (Z. Elektrochem. **47** (1941) 501) entsteht das NO erst über HNO_4 (Peroxysalpetersäure). Diese Änderung des Mechanismus hat jedoch keinen Einfluß auf die folgenden Betrachtungen, da der Weg zum NO stets zunächst über HNO_2 führt.

auch Reaktion (1) schnell geht, ist, wie wir noch sehen werden, der Bi_2O_3-Kontakt, bei dem kein N_2O gebildet wird. Im einzelnen kommen wir hierauf noch zurück.

Das HNO kann nun reagieren nach (4a) $NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$ oder (5) $HNO + HNO = N_2O + H_2O$. Reaktion (4a) wird immer dann auftreten, wenn NH_3O sich schnell bildet oder der Kontakt an sich nicht genügend verfügbare Sauerstoffatome hat, so daß HNO nur langsam entsteht. Dies wird bevorzugt bei tiefen Temperaturen der Fall sein. So ist bei den untersuchten Kontakten, mit Ausnahme von BaO_2, auch stets erhöhte Stickstoffbildung vorhanden. Dies zeigen sehr deutlich die Versuche an NiO (Tabelle 2) bei verschiedenem Sauerstoffgehalt der Gase. Bei einem Gasgemisch $NH_3:O_2 = 1:1$ ist die verfügbare O-Atomkonzentration gering. Es läuft zwar Reaktion (1) $NH_3 + O$ schnell ab, da bei 300° C alles Ammoniak schon verschwunden ist, die HNO-Bildung ist aber wegen Mangel an verfügbaren O-Atomen langsam, so daß überwiegend Reaktion (4b) stattfindet.

An BaO_2 ist im Gegensatz hierzu die Reaktion (1) langsam. Selbst dann, wenn 50% N_2O gebildet werden, ist noch immer im Gegensatz zu allen anderen Kontakten eine beträchtliche Menge des Ammoniaks unverbraucht vorhanden. Da die N_2O-Bildung aber, wie wir noch sehen werden, ein Maß für die HNO-Konzentration ist, muß an BaO_2 die HNO-Bildung schon beträchtlich sein, während der Verbrauch des Ammoniaks noch gering ist. Reaktion (1) läuft also langsam ab, und es stehen genügend O-Atome zur HNO-Bildung zur Verfügung. Bei tiefen Temperaturen tritt daher an BaO_2 kein Stickstoff auf.

Eine weitere Möglichkeit für diese N_2-Bildung wäre der Ammoniakzerfall. Diese ist von Andrussow[1]) für Platin schon abgelehnt worden, da hier der Zerfall erst bei ~ 575° einsetzte, während bei der Oxydation das Ammoniak schon bei ~ 300° C fast vollkommen verbraucht war. Für unsere oxydischen Kontakte kann aus dem Ammoniakumsatz ganz roh eine Aktivierungswärme[2]) abgeschätzt werden. Diese ist bei MnO_2 ~ 6 kcal, bei NiO ~ 4·8 kcal, bei den I.G.-Kontakt (*Fe-Bi*) ~ 9 kcal. Der reine Ammoniakzerfall hingegen müßte eine wesentlich höhere Aktivierungswärme haben. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Prof. Bodenstein hat vor

[1]) L. Andrussow, Z. angew. Chem. **39** (1926) 166. [2]) Die Aktivierungswärme enthält noch die Veränderlichkeit der Konzentration in der Adsorptionsschicht, namentlich der verfügbaren Sauerstoffatome. Für den vorliegenden Zweck reicht die Abschätzung jedoch hin.

längerer Zeit Herr Dr. SCHAAFF auf seine Veranlassung den Ammoniakzerfall am I.G.-Kontakt bestimmt. Dieser beginnt erst oberhalb 500°, während der oxydative Verbrauch schon bei 300° C stattfindet. Die Aktivierungswärme für den Zerfall errechnet sich zu ~ 24 kcal.

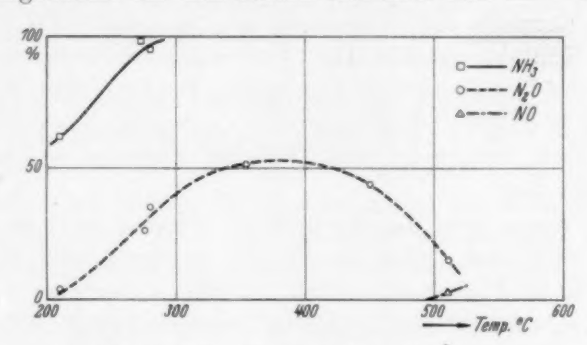


Abb. 9. $NH_3 - N_2$-Gemisch an Pyrolusit.

Die von L. ANDRUSSOW[1]) gegebene Deutung der Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur nach: $HNO + NH_3 = N_2 + H_2O + H_2$ setzt voraus, daß die Reaktion von HNO mit Sauerstoff viel langsamer geht als mit Ammoniak. Die Berechtigung zu dieser Annahme ist nicht einzusehen, so daß anzunehmen ist, daß diese Reaktion nicht für die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur herangezogen werden kann.

Es bleibt also für die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur nur die Reaktion (4a) $NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$ übrig.

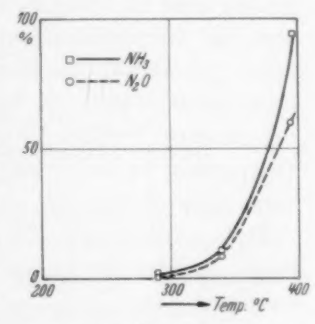


Abb. 10. $NH_3 - N_2$-Gemisch an Bariumsuperoxyd.

Wird die Zahl der verfügbaren O-Atome weiter gesteigert, sei es, daß die Temperatur des Kontaktes, sei es, daß der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches erhöht wird (NiO), so wird Reaktion (2) ($NH_3O + O = HNO + H_2O$) mehr und mehr hervortreten, selbst wenn Reaktion (1) ($NH_3 + O = NH_3O$) jetzt schnell abläuft. Dies bedeutet aber, daß Reaktion (5) $HNO + HNO = N_2O + H_2O$ gegenüber (4a) ($NH_3O + HNO = N_2 + H_2O$) bevorzugt wird. Wir erhalten mit steigender Ausbeute jetzt N_2O.

[1]) L. ANDRUSSOW, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927) 60.

Die untersuchten Kontakte mit Ausnahme von Bi_2O_3 zeigen dieses Verhalten in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße. MnO_2 und BaO_2 haben in sich selbst so viel O-Atome zur Verfügung, daß auch Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff N_2O ergibt. Wir haben hierzu ein Gemisch von Ammoniak mit Stickstoff ($NH_3:N_2 = 1:1$) über diese Kontakte geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit war die gleiche wie bei Ammoniak-Luft-Gemischen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9 und 10 (S. 335) wiedergegeben. Es entstehen hier die Produkte in der gleichen Reihenfolge und ähnlicher Ausbeute wie bei sauerstoffhaltigem Gas.

Besser zeigen aber die Versuche an Nickeloxyd diese Verhältnisse. Mit steigendem Gehalt des Oxydes an verfügbaren Sauerstoffatomen geht die N_2-Bildung zurück und die Ausbeute an N_2O steigt, und zwar proportional dem Gehalt des Oxydes an aktivem Sauerstoff. Die Bildung von N_2O ist demnach stets an eine hinreichende Zahl verfügbarer Sauerstoffatome geknüpft, aber nicht ohne weiteres an eine besonders tiefe Temperatur, bei der der Verbrauch des Ammoniaks stattfindet, wie A. v. Nagel[1]) angibt. So beginnt z. B. der Ammoniakverbrauch an MnO_2 bei 100°, bei BaO_2 dagegen erst bei 300° C, beide führen aber in beträchtlicher Ausbeute zu N_2O, während Bi_2O_3, bei dem der Ammoniakverbrauch auch bei etwa 300° einsetzt, überhaupt kein N_2O bildet. Die Temperaturbegrenzung nach oben mag in der Hauptsache durch die Tatsache gegeben sein, daß 1. N_2O bei hoher Temperatur zerfällt, oder daß 2. der Oxydkontakt sich bei höherer Temperatur in ein niederes Oxyd verwandelt und so weniger verfügbare Sauerstoffatome enthält, wodurch wieder die Reaktion (4a) ($NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$) hervortritt. Später muß auch die Reaktion der O-Atome mit denen der Sauerstoffmoleküle konkurrieren.

Die unter 1. und 2. genannten Möglichkeiten führen zu einer erhöhten Stickstoffbildung, die man tatsächlich bei MnO_2 etwas über 400° C beobachtet, wo die N_2O-Ausbeute ab-, die von Stickstoff dagegen zunimmt. Wir haben versucht, zu entscheiden, welche von beiden Annahmen die wahrscheinlichere ist.

Hinsichtlich der Möglichkeit 1. haben wir an MnO_2, Mn_2O_3 sowie NiO Versuche angestellt. Es strömte mit gleicher Geschwindigkeit wie bei den Oxydationsversuchen ein Gemisch N_2O-Luft ($N_2O:O_2 = 1:1$)

---

[1]) A. v. Nagel, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754.

über den Kontakt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 und 12 wiedergegeben, in der die Ordinate das zersetzte N_2O in Prozent des angewandten darstellt. Der Zerfall setzt bei MnO_2 und Mn_2O_3 oberhalb 400° in gleicher Weise ein, bei Nickeloxyd bei etwa 300° C. Die zweite verstärkte Stickstoffbildung kann daher sehr wohl vom Zerfall des N_2O herrühren.

Für den Fall 2. können die Versuche an Mn_2O_3 dem nächst niederen Oxyd des MnO_2, als Beispiel dienen. Tritt nämlich bei den Pyrolusitversuchen oberhalb 400° eine Umwandlung des MnO_2 zu Mn_2O_3 ein, und wird hierbei die Konzentration der verfügbaren O-Atome so klein, daß sie nicht mehr ausreicht, um genügend HNO zu erzeugen, so könnte Reaktion (4a) $NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$ für

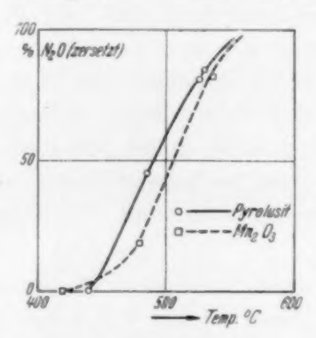


Abb. 11. Zerfall von N_2O an Pyrolusit und Mn_2O_3.

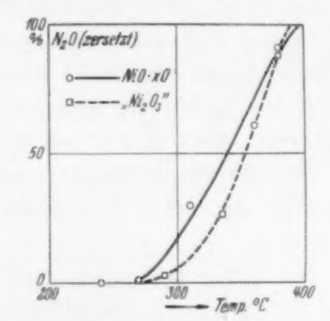


Abb. 12. Zerfall von N_2O an Nickeloxyd.

die Stickstoffbildung wieder verantwortlich werden, was sich in einer verstärkten Stickstoffbildung an Mn_2O_3 zeigen müßte. Die Reihenfolge der einzelnen Produkte ist, wie Abb. 2 zeigt, die gleiche wie bei MnO_2. Das N_2O ist auf ein kleineres Temperaturgebiet zusammengedrückt, der Ammoniakverbrauch beginnt etwas später. Beides ist nicht verwunderlich, da die Konzentration an verfügbaren Sauerstoffatomen, die sich am Kontakt einstellt, sicher kleiner ist als bei MnO_2. Wesentlich erscheint jedoch, daß oberhalb 400° C gar keine erhöhte Stickstoffbildung eintritt, sondern von 340° C ab, also wesentlich früher als bei MnO_2, NO in steigender Menge entsteht, worauf wir gleich noch eingehen werden. Die Tatsache, daß keine vermehrte Bildung von Stickstoff stattfindet, scheint dafür zu sprechen, daß für die zweite erhöhte Stickstoffbildung nicht die Reaktion (4a) $NH_3O + HNO$ und somit Fall 2 verantwortlich ist.

Bei weiterer Temperatursteigerung, nicht aber bei Erhöhung der Zahl der verfügbaren Sauerstoffatome, wie wir später noch sehen werden, setzt nunmehr ein NO-Bildung ein. Diese soll nach unserem Schema nach Reaktion (3) $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ mit molekularem Sauerstoff erfolgen. Bedingung für ihr Eintreten ist 1. wenig verfügbare Sauerstoffatome, so daß die Oxydation des NH_3O zu HNO langsam geht, 2. erhöhte Temperatur, da dieser Reaktion sicher eine größere Aktivierungswärme zukommt als den anderen unter Beteiligung von Atomen oder Radikalen stattfindenden Reaktionen, und 3. eine hohe Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgas. Verwirklicht ist dieser Fall im allgemeinen an einem niederen Oxyd, wie etwa Bi_2O_3, soweit sich in sauerstoffhaltigen Gasen nicht schnell aktiver Sauerstoff einstellt, wie bei Mn_2O_3 oder besonders NiO. An Bi_2O_3 liegt dieser Fall sehr deutlich vor. Es sind nur sehr wenig O-Atome vorhanden, so daß nicht hinreichend HNO entsteht, um N_2O zu bilden. Lediglich N_2 entsprechend Reaktion (4a) kann anfänglich entstehen. Von 500° C ab setzt in steigendem Maße NO-Bildung ein. Das gleiche ist bei allen anderen Oxyden bei höherer Temperatur ebenfalls der Fall. Die N_2O-Ausbeute geht zurück, und NO-Bildung setzt ein.

Bei tiefen Temperaturen kann nur unter besonderen Umständen eine NO-Bildung herbeigeführt werden. Einen solchen Fall haben wir am Mn_2O_3 kennen gelernt. Daß hier eine zu kleine aktive Sauerstoffkonzentration die Ursache für das frühere Auftreten von NO ist, ist unwahrscheinlich, da reichlich N_2O entsteht. Vielmehr könnte auch ein gewisser Alkaligehalt des Präparates, das aus käuflichem gefälltem Mn_2O_3 hergestellt war, schuld daran sein. Nach K. A. Hofmann[1]) wird nämlich Hydroxylaminsulfat, das mit viel Alkali vermengt ist, schon bei Zimmertemperatur durch Luftsauerstoff mit guter Ausbeute zu Nitrit und Nitrat umgesetzt. Wir haben nun einen Versuch mit alkaliversetztem Pyrolusit gemacht. Der Pyrolusit war gepulvert mit 15% KOH versetzt, getrocknet und dann verpreßt worden. Die in Abb. 13 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich die Verschiebung der NO-Ausbeute zu tieferer Temperatur (von 500° auf 400° C). In der Katalysatormasse war kein Nitrat oder Nitrit enthalten. Die N_2O-Bildung war auf ein engeres Temperaturgebiet zusammengedrängt

[1]) K. A. Hofmann, L. Leschewski, V. Lemme, H. Galotti, K. Mayen, W. Gundelach, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1190.

Außerdem begann der Verbrauch des Ammoniaks erst bei höherer Temperatur. Beides kann mit einer gewissen Verringerung der verfügbaren O-Atome erklärt werden. Ein wesentlicher Rückgang der aktiven Sauerstoffkonzentration war hier sicher nicht eingetreten, da sonst die N_2O-Bildung geringer hätte sein müssen. Es wurde aber NH_3O, das sonst N_2 oder N_2O bildete, durch Reaktion (3) in Gegenwart von Alkali schon früher verbraucht. Dieser Alkalieffekt spricht im Zusammenhang mit den Befunden von K. A. HOFMANN für die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ als Quelle der Stickoxydbildung.

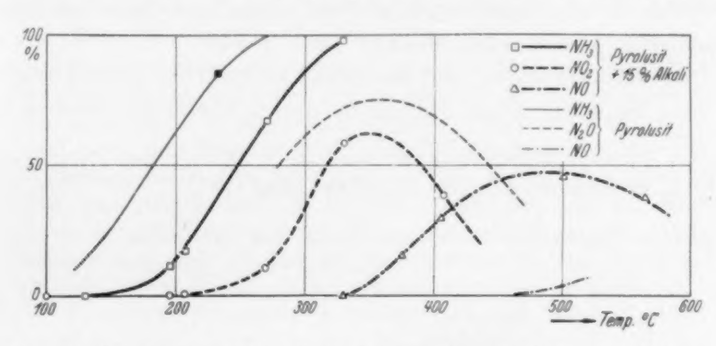


Abb. 13. Pyrolusit + 15% Alkali. Temperaturverlauf der Oxydation.

Wir haben uns noch zwei möglichen Reaktionen, die ebenfalls Stickoxyd ergeben würden, zuzuwenden. Es sind dies:

$$HNO + O = HNO_2 \tag{6}$$

$$HNO + O_2 = HNO_3. \tag{7}$$

Die Versuche am Nickeloxyd zeigen, daß beide nicht stattfinden. Bei größerem Gehalt des Oxydes an aktivem Sauerstoff müßte Reaktion (6) verlaufen, die noch dazu ihrer ganzen Struktur nach eine kleine Aktivierungswärme haben dürfte. Sie müßte sich also bei niedriger Temperatur vollziehen. Die Versuche ergaben jedoch selbst bei viel verfügbaren Sauerstoffatomen nur N_2O, nicht aber NO. Für die Reaktion (7) $HNO + O_2 = HNO_3$ gilt das gleiche. Bei einem Mischungsverhältnis des Gases $NH_3 : O_2 = 1 : 2{\cdot}9$ hätte diese Reaktion stattfinden müssen. Ihre Aktivierungswärme ist zwar sicher größer als die von $HNO + O$, aber doch kleiner als die der Reaktion $NH_3O + O_2$. Daß sie nicht eintritt, mag durch den viel schnelleren Ablauf von $HNO + HNO = N_2O + H_2O$ bedingt sein. Beide Reaktionen scheiden also aus und

damit die Annahme von v. NAGEL[1]) und ANDRUSSOW[2]), daß die NO-Bildung über HNO ginge.

Die Bildung von NO geht eindeutig über $NH_3O + O_2$, und die Reaktion hat eine höhere Aktivierungswärme als die anderen mit Atomen oder Radikalen stattfindenden Reaktionen des Schemas, so daß sie erst, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, bei höherer Temperatur eintritt. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird nunmehr auch die Reaktion (4b) $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$ einsetzen. Diese ist die Konkurrenzreaktion zur Stickoxydbildung. Ob Stickstoff oder Stickoxyd entsteht, hängt lediglich von der Zusammensetzung des Gasgemisches ab.

Die Versuche zeigen, daß das früher aufgestellte Reaktionsschema an Platin vollkommen auf die Oxydkontakte übertragen werden kann.

---

[1]) v. NAGEL, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754. Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 75.
[2]) L. ANDRUSSOW, Z. angew. Chem. **39** (1926) 166.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über die katalytische Wirkung von Nickel und Kupfer-Thorium bei der Bildung von Methan und schweren Gasen.

Von

A. van Itterbeek und W. van Dingenen.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 41.)

Es ist zu erwarten, daß die katalytische Wirkung des Nickels bei der Reaktion der Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Adsorptionserscheinungen erklärt werden kann. In diesem Zusammenhang wurde in unserem Laboratorium die Adsorption von H_2 und CO an Nickelplättchen gemessen, und zwar zwischen Zimmertemperatur und etwa 500° C und bei kleineren Drucken als etwa 2 mm. Beim Wasserstoff hat man, wie schon vorher bekannt war, bis Zimmertemperatur mit aktiver Adsorption zu tun. Weiter haben wir festgestellt, daß diese Adsorption bei etwa 50° C durch ein Minimum geht und bei höheren Temperaturen wieder stark ansteigt. Wir sind der Ansicht, daß diese Adsorption keine Diffusionsadsorption ist. Ebenfalls geht die Adsorption von CO durch ein Minimum bei etwa 250° C und nimmt bei höheren Temperaturen stark zu.

Wenn man die erhaltenen Isobarenmessungen für H_2 und CO miteinander vergleicht, sieht man, daß es zwei Temperaturen gibt (167° und 329° C), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen für H_2 und CO gleich 3:1 ist. Weiter gibt es ebenfalls zwei Temperaturen (125° und 378° C), wo dieses Verhältnis gleich $2\,H_2:1\,CO$ ist. Diese Verhältnisse stimmen gerade überein mit den stöchiometrischen Verhältnissen für die Reaktion der Bildung von Methan und von schweren Gasen (synthetisches Benzin). Wir haben versucht, einen Zusammenhang zu entdecken zwischen diesen Temperaturen und den Reaktionstemperaturgebieten. Aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen haben wir feststellen können, daß gerade bei diesen Temperaturen scharfe Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Es ist andererseits aus chemischen Beobachtungen bekannt, daß die Methanbildung in dem Temperaturgebiet von etwa 200° bis 300° C, die Bildung der schweren Gase in der Umgebung von etwa 160° C stattfindet.

Wir sind daher der Ansicht, daß ein Zusammenhang bestehen muß zwischen den „stöchiometrischen Adsorptionstemperaturen" und den Reaktionsgebieten. Man würde also die Reaktionsfähigkeit eines Katalysators von vornherein aus Adsorptionsmessungen bestimmen können.

Dieses allgemeine Gesetz haben wir auch noch überprüfen können auf Grund unserer Messungen an Kupferplättchen. An reinem Kupfer findet keine Adsorption statt, weder für H_2 noch für CO. Wenn man aber einige Spuren Thorium (Thorium ist ein Promotor der Benzinreaktion) elektrolytisch niederschlagen läßt, dann tritt eine sehr starke Adsorption für H_2 auf; auch CO wird adsorbiert, aber nicht so stark.

Aus den Adsorptionsisobaren geht wieder hervor, daß es zwei Temperaturen (250° und 525° C) gibt, wo das Verhältnis des adsorbierten Wasserstoffes und Kohlenoxyds 3:1 ist, und zwei Temperaturen, wo es 2:1 ist. Wie bei Nickel, haben

wir feststellen können, daß Methan bzw. schwere Gase entstehen in der Umgebung dieser Temperaturen.

Weiter haben wir noch diese Erscheinung untersucht als Funktion des Druckes. Auch dabei haben wir einen engen Zusammenhang feststellen können zwischen den „stöchiometrischen Temperaturen“ und den Reaktionsgeschwindigkeiten. Schließlich wurde diese Erscheinung ebenfalls mit schwerem Wasserstoff untersucht, wobei auch wieder das Gesetz vollkommen bestätigt worden ist.

Gleichzeitig mit den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden die entstehenden Gase analysiert. Es wurde dafür eine zweckmäßige Methode ausgearbeitet, welche in der praktischen industriellen Anwendung einen gewissen Nutzen ergeben kann.

§ 1. Einleitung.

Es ist bekannt, daß die katalytische Wirkung von Metallen in engem Zusammenhang steht zu den Adsorptionserscheinungen und speziell zu der aktiven Adsorption. Wir haben versucht, die katalytische Wirkung von Nickel bei der Bildung von Methan und schweren Gasen (Benzin), ausgehend von der individuellen Adsorption von H_2 und CO, zu verstehen. Es wurde dafür die Adsorption von H_2 und CO beobachtet zwischen Zimmertemperatur und etwa 550° C an Nickel- und Kupferplättchen. In zwei in kurzem erscheinenden Mitteilungen [1]) werden die Ergebnisse dieser Messungen in vorläufiger Form veröffentlicht. Auf Grund dieser Messungen wurde festgestellt, daß man bei Zimmertemperatur für H_2 und ebenfalls für CO mit aktiver Adsorption zu tun hat. Diese aktive Adsorption nimmt schon bei Zimmertemperatur stark ab. Für H_2 geht sie bei etwa 50° C durch ein stark ausgesprochenes Minimum. Bei noch höheren Temperaturen nimmt sie stark zu. Dasselbe tritt ebenfalls auf für CO, aber dabei liegt das Minimum bei etwa 250° C. Wir sind der Ansicht, daß diese neue Steigerung der Adsorption keine Diffusionsadsorption ist. Wir sind eher der Meinung, daß man hier auch mit aktiver Adsorption zu tun hat, aber vielleicht in einem stärker angeregten Zustand.

Diese Adsorptionsmessungen wurden mit Hilfe eines sehr empfindlichen Wärmeleitfähigkeitsmanometers ausgeführt. Ebenso wie diese früheren experimentellen Ergebnisse wird die benutzte experimentelle Methode in dieser Mitteilung kurz beschrieben.

Auf Grund dieser schon in vorläufiger Form publizierten Meßergebnisse zusammen mit durchgeführten Reaktionsgeschwindigkeits-

[1]) A. van Itterbeek und W. van Dingenen, Physica 8 (1941). A. van Itterbeek, Het verband tusschen katalyse en adsorptie. Versl. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch. Brüssel 2 (1941).

messungen ist es uns gelungen, die katalytische Wirkung der Metalloberflächen folgendermaßen gesetzmäßig zu erfassen: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist maximal bei solchen Temperaturen, wo die reagierenden Komponenten auf der Metalloberfläche adsorbiert sind in demjenigen Verhältnis, das mit dem stöchiometrischen Verhältnis der chemischen Reaktion übereinstimmt.

Diese Temperatur, bei der das Verhältnis zwischen den adsorbierten Mengen dem stöchiometrischen Verhältnis gleicht, nennen wir „stöchiometrische Temperatur". Wir beobachten also, daß es für unser Nickel zwei Temperaturen gibt (170° und 329° C), bei denen das Verhältnis der adsorbierten Mengen H_2 und $CO = 3:1$ ist. Dieser Wert gilt als das stöchiometrische Verhältnis für die Methanbildung. Aus rein chemischen Beobachtungen ist bekannt, daß die Methanreaktion am Nickelkatalysator in der Umgebung dieser Temperaturen stattfindet. Wir gelangten so zu der Ansicht, daß ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Tatsachen bestehen muß. Neben diesen zwei hier betrachteten „stöchiometrischen Temperaturen" gibt es noch zwei andere (124° und 378° C), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen $2H_2:1CO$ entspricht. Es wird im allgemeinen angenommen, daß dieses Verhältnis günstig ist für die Bildung der schweren Gase. Man würde also erklären können, warum es symmetrisch gegenüber dem Methangebiet zwei Temperaturgebiete gibt, worin die Benzinsynthese stattfindet. Diese Erscheinung ist auch von TSUNEOKA und MURATA[1]) bestätigt worden.

Endlich gibt es noch eine „stöchiometrische Temperatur", wobei an der Oberfläche $1H_2:1CO$ adsorbiert ist.

Neben unseren Adsorptionsmessungen und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden auch analytische Bestimmungen der entstehenden Gase ausgeführt. Es wurde hierfür eine experimentelle Methode ausgearbeitet, die nur auf physikalischen Eigenschaften begründet ist. Auf Grund dieser Analysenoperationen wurde das oben formulierte Gesetz völlig bestätigt.

Es ist bekannt, daß Thorium ein Promotor ist für die Bildung der schweren Gase. Die Ursache dieser Promotoreigenschaft kennt man bis heute noch nicht vollkommen. Mit Hinblick auf diese Tat-

---

[1]) TSUNEOKA und MURATA, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **40** (1937) 478 B, 484 B.

sache haben wir den Einfluß von Spuren des Thoriums auf der Adsorption untersucht. Es wurde erstens die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd an reinen Kupferplättchen gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß bis etwa 450° C weder für H_2 noch für CO Adsorption stattfindet. Wenn man aber elektrolytisch einige Spuren des Thoriums auf diesen Kupferplättchen niederschlägt, ändert sich das Adsorptionsbild vollkommen. H_2 wird etwa ab 200° C stark adsorbiert, auch CO wird ab etwa 250° C adsorbiert. Es treten wieder zwei „stöchiometrische Temperaturen" auf mit dem Verhältnis $3H_2:1CO$ bei den Temperaturen 250° und 550° C und eine mit $2H_2:1CO$ und schließlich eine vierte „stöchiometrische Temperatur" entsprechend $1H_2:1CO$. Auf Grund unserer Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit und unserer Analysendaten wurde auch an mit Thorium belegtem Kupfer das oben formulierte Gesetz bestätigt.

Es scheint also möglich zu sein, die Katalysatoreigenschaften von Metallen von vornherein durch Adsorptionsmessungen bestimmen zu können.

Es war unser Plan, diese Erscheinung ausführlicher zu studieren. Dazu wurde an erster Stelle der Einfluß des Druckes untersucht. Dabei wurde wieder ein Zusammenhang zwischen der Existenz der „stöchiometrischen Temperaturen" und dem Auftreten von Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

Systematische Untersuchungen wurden ebenfalls ausgeführt mit schwerem Wasserstoff. Die erhaltenen Ergebnisse sind ganz ähnlich wie die mit leichtem Wasserstoff. Die Messungen wurden ausgeführt an Nickel und ebenfalls an Kupfer, das mit Thorium belegt war.

§ 2. Die experimentelle Methode.

1. Das adsorbierende Material.

Die bisher bekannten Adsorptionsmessungen sind zum größten Teil ausgeführt an reduzierten Oxyden (Nickel- oder Kupferoxyd). Dies bringt aber den Nachteil mit sich, daß man die Adsorptionsoberfläche überhaupt nicht kennt. Zudem sind die Messungen, speziell bei niedrigen Drucken, gewöhnlich nicht reproduzierbar. Dies ist dann auch vielleicht die Ursache, daß bis jetzt die genannten experimentellen Ergebnisse nicht gesetzmäßig zu erfassen gewesen sind.

Die reduzierten Oxyde haben aber andererseits den Vorteil, daß man über eine große Adsorptionsoberfläche verfügt, wodurch die Messungen erleichtert werden. Man kann also die Druckerniedrigungen,

aus denen die Adsorptionsmengen berechnet werden, mit einem relativ groben Apparat, dem McLeod-Manometer, messen.

Wir haben uns nun bemüht, die physikalischen Faktoren der Adsorptionsoberfläche mindestens innerhalb gewisser Grenzen zu erkennen. Als Adsorptionsoberfläche wurde nur eine Oberfläche von etwa 20 dm² gewählt, während man mit Oxyden leicht über einige 100 m² verfügen kann. Deswegen kam es hauptsächlich darauf an, die experimentelle Technik der Druckmessung zu verfeinern.

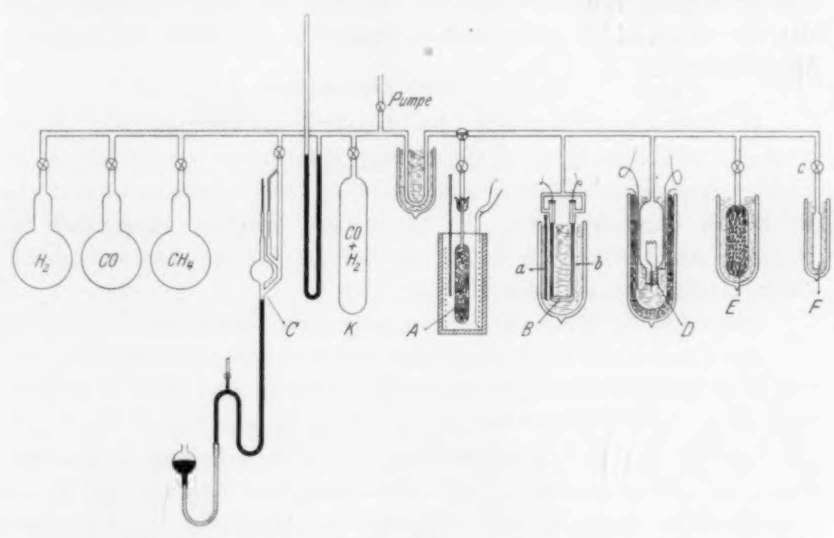


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Adsorption bei niedrigen Drucken und zur Gasanalyse.

Als adsorbierendes Material haben wir Nickel- und Kupferplättchen, von reinem Nickel- und Kupferblech von Kahlbaum hergestellt, mit einer Gesamtoberfläche von etwa 20 dm² und einer Dicke von 0·02 mm verwendet. Über die van der Waalsschen Adsorption an diesen Plättchen haben wir kürzlich berichtet[1]). Für die Einzelheiten der Bearbeitung des adsorbierenden Materials verweisen wir auf die oben genannten Arbeiten[2]). Die Plättchen befanden sich in dem Gefäß (A) aus Pyrexglas (siehe Abb. 1).

---

[1]) A. van Itterbeek und J. Borghs, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 128.

[2]) A. van Itterbeek und W. van Dingenen, Physica **8** (1941). A. van Itterbeek, Versl. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch. Brüssel **2** (1941).

2. Die Druckmessung.

Wie schon gesagt, wurden die adsorbierten Mengen bestimmt durch Messung der Druckerniedrigung. Für diese Druckmessung haben wir ein sehr empfindliches Wärmeleitfähigkeitsmanometer konstruiert (siehe Abb. 1). Dieses Manometer (B) besteht aus zwei vertikalen Kapillarröhrchen a und b (Durchmesser 0·5 mm). In diesen Röhrchen a und b ist je ein dünner Draht aus Phosphorbronze von 0·02 mm Durchmesser gespannt. Die Widerstandsänderungen werden gemessen mit Hilfe einer WHEATSTONEschen Brücke. Bei jeder Messung wurde das Wärmeleitfähigkeitsmanometer kalibriert mit Hilfe des McLEOD-Manometers C.

3. Die Gasanalysenmethode.

In Zusammenhang mit den Reaktionsmessungen war es erwünscht, die Reaktionsart durch eine Gasanalyse zu verfolgen. Es ist klar, daß die Ausführung einer solchen Analyse eine nicht einfache Operation darstellt, denn die Messungen wurden ausgeführt bei Drucken nicht höher als 2 mm, so daß die für die Analyse verfügbaren Gasmengen sehr klein sind.

Die folgende Methode lieferte sehr gute Resultate.

Die Gasanalyse wird ausgeführt mit Hilfe eines zweiten Wärmeleitfähigkeitsmanometers D. Dieses besteht aus einer kleinen 15 Watt Glühlampe von Philips, mit einem Durchmesser von etwa 1·5 cm. Die Analyse geschah folgendermaßen. Es werden gemessen die Kurven, OHMscher Widerstand-Druck (Galvanometerausschlag-Druck) für die verschiedenen Gase H_2, CO, CH_4 und die Mischung H_2—CO (siehe Abb. 11 und 12, S. 358/359). Wie wir weiter sehen werden, ist es uns gelungen, durch Kondensation und Adsorption die Restprodukte der Reaktion auf zwei Komponenten zu reduzieren.

§ 3. Übersicht der vorläufigen Meßergebnisse.

1. Messungen an Nickel.

Wie wir in der Einleitung sagten, wurden die ersten Messungen an Nickelplättchen ausgeführt. Die erhaltenen Adsorptionsisobaren sind graphisch dargestellt in Abb. 2.

Aus der Abb. 2 geht hervor, daß die Adsorption von H_2 bei etwa 50° C durch ein Minimum geht und für CO bei etwa 250° C. Wir haben auch Messungen ausgeführt zwischen —190° C und Zimmertemperatur. Diese Messungen sind in der Abbildung nicht angegeben, sie zeigten aber denselben Verlauf wie die Messungen von BENTON

und WHITE[1]), d. h., daß man bis etwa —170° C mit einer starken Abnahme der VAN DER WAALSschen Adsorption zu tun hat. Bei etwa —150° C nimmt die Adsorption wieder zu, weil dort die aktive Adsorption in den Vordergrund tritt. Bei etwa —50° C geht diese Adsorption durch ein Maximum, um dann weiter abzunehmen. Die Messungen von BENTON und WHITE wurden nur bis etwa 150° C

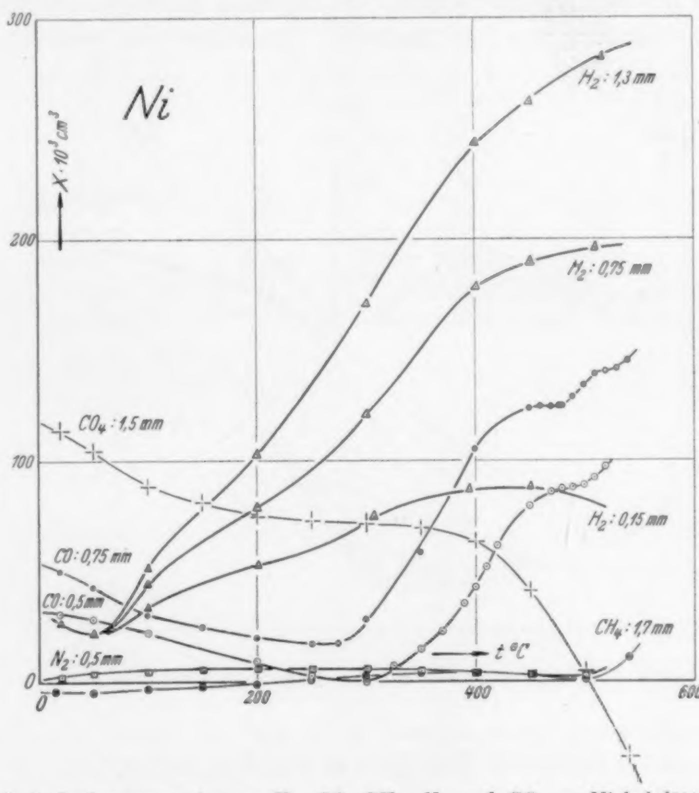


Abb. 2. Isobarmessungen an H_2, CO, CH_4, N_2 und CO_2 an Nickelplättchen.

durchgeführt. Nach unseren Messungen geht also die Adsorption von H_2 und CO durch ein zweites Minimum bei 50° bzw. 250° C. Bei noch höheren Temperaturen hat man wieder ein starkes Ansteigen der Adsorption. Wir sind der Ansicht, daß diese letzte Adsorption keine Diffusionsadsorption ist, aber eher eine aktive Adsorption in höher angeregtem Zustand.

[1]) BENTON und WHITE, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2325.

Aus der Abb. 2 ersieht man, daß man bei der Adsorption von CO_2 mit einer Dissoziation zu tun hat. N_2 wird nicht adsorbiert. CH_4 wird ebenfalls nicht adsorbiert, eine Erscheinung, die gut mit dem Mechanismus der katalytischen Bildung von CH_4 in Übereinstimmung zu bringen ist.

Es ist andererseits bekannt, daß in der üblichen chemischen Praxis die katalytische Bildung des Methans an Nickel stattfindet in der Umgebung von 200° bis 300° C. Wir haben also versucht, aus

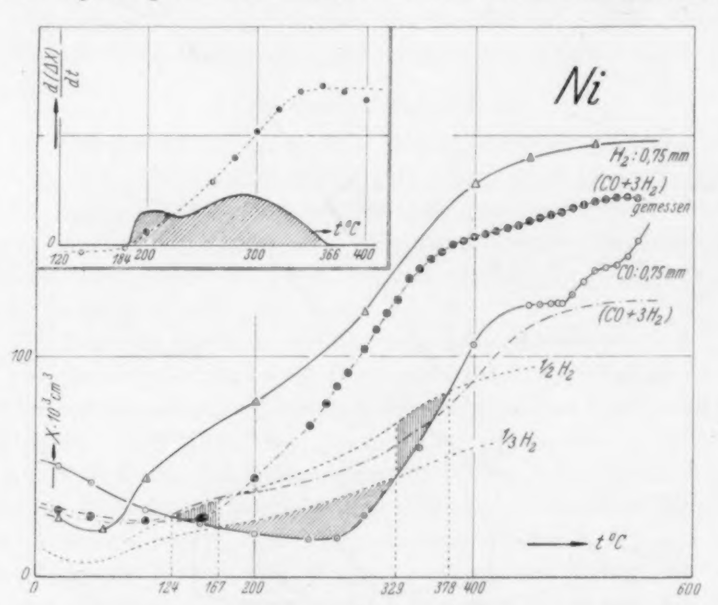


Abb. 3. Adsorptionsisobaren für H_2 und CO. Reaktionskurve.

den individuellen Adsorptionen von H_2 und CO dieses Temperaturgebiet zurück zu finden. Man kann es vielleicht zufällig nennen, daß wir diesen Zusammenhang gefunden haben. Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen erhalten werden. Wenn man die Adsorptionsisobare des Wasserstoffes reduziert in dem Verhältnis 3/1 (siehe Abb. 3) — dieses Verhältnis stimmt mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Methanreaktion überein — so sieht man, daß es zwei Temperaturen gibt (167° und 329° C), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen H_2 und CO gleich 3/1 ist. Man bekommt also zwei Temperaturen, die, wie wir weiter sehen werden, günstig sind für die Methanbildung. Wenn man andererseits die H_2-Isobare reduziert in

dem Verhältnis 2:1, so bekommt man zwei Temperaturen (124° und 378° C), die für die Bildung der schweren Gase günstig sind, da im allgemeinen angenommen wird, daß $2H_2:1CO$ das stöchiometrische Verhältnis für die Benzinreaktion darstellt. Von diesem Gedanken

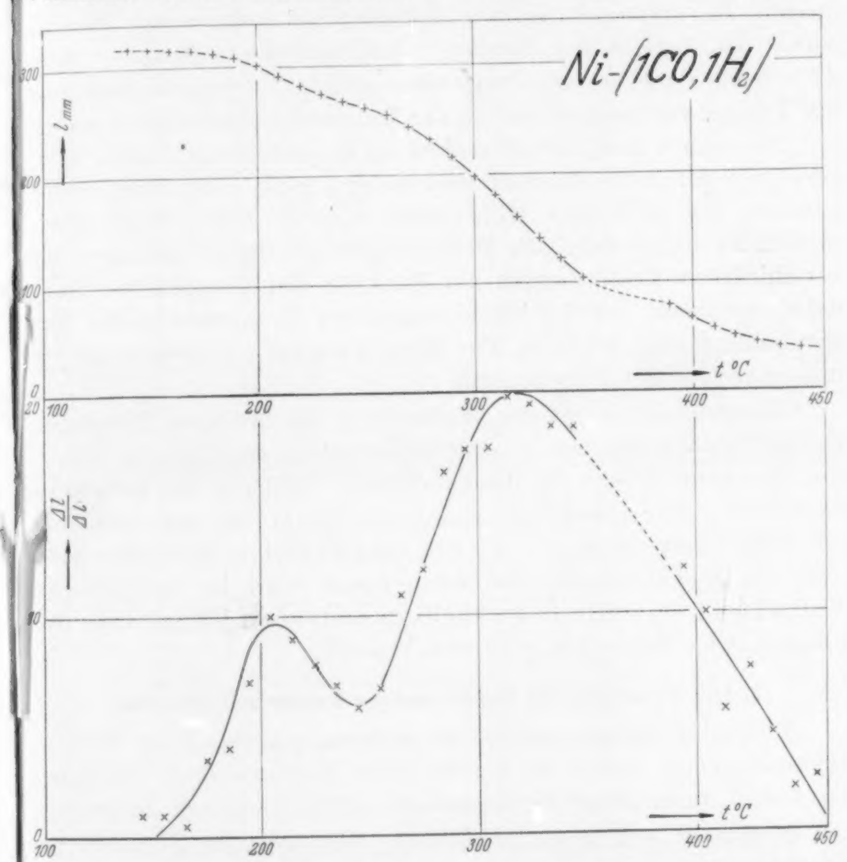


Abb. 4. Druckabfall als Funktion der Temperaturreaktionsgeschwindigkeit (unten).

ausgehend, haben wir Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen durchgeführt (siehe Abb. 3, oben) und haben festgestellt, daß die Reaktion wirklich im Temperaturgebiet 150° bis 370° C stattfindet.

Die Analyse der entstehenden Gase wurde systematisch verfolgt. Es wurde also gefunden, daß rechts und links von dem Methangebiet schweres Gas gebildet wird. In der Mitte entstand natürlich Methan. Diese Tatsachen kann man dann auch in Übereinstimmung bringen

mit den Untersuchungen von Tsuneoka und Murata betreffs der Bildung des synthetischen Benzins.

Aus der Abb. 3, oben, geht hervor, daß es in der Kurve zwei Maxima gibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde systematisch gemessen. Es wurden dabei zwei Meßmethoden angewendet. Erstens wurde der Verlauf des Druckes (Galvanometerausschlag — siehe Abb. 4) als Funktion der Temperatur verfolgt, wobei die Änderung der Temperatur proportional zu der Zeitvariation genommen wurde.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß es bei den stöchiometrischen Temperaturen der Methanbildung zwei Maxima gibt. Diese Erscheinung konnten wir noch mit Hilfe einer anderen Meßmethode überprüfen. Es wurde dabei die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Temperatur. Auch dabei erschienen bei den stöchiometrischen Temperaturen der Methanbildung zwei Maxima. Für diese Messungen verweisen wir auf unsere vorläufigen Mitteilungen.

Ebenfalls auf Grund von unseren in II beschriebenen Messungen an mit Thorium belegtem Kupfer, sind wir dann dazu gelangt, folgendes allgemeine Gesetz für die katalytische Wirkung der Metalle zu formulieren: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist maximal bei solchen Temperaturen, wo die reagierenden Komponenten auf der Metalloberfläche adsorbiert sind in demjenigen Verhältnis, das mit dem stöchiometrischen Verhältnis der chemischen Reaktion übereinstimmt.

2. Die Messungen an Kupfer und an Kupfer mit Thorium.

Wir haben erstens versucht zu erklären, ausgehend von Adsorptionsmessungen, warum an Kupfer keine Methanbildung statfindet. In Abb. 5, unten, sind die Messungen an *Cu* graphisch dargestellt.

Man sieht aus dieser Abbildung, daß weder für H_2 noch für CO Adsorption stattfindet. Eine schwache Adsorption erscheint bei höheren Temperaturen. Diese Adsorption ist wahrscheinlich eine Diffusionsadsorption.

Wenn man aber einige Spuren Thoriums auf diesem selben Kupfer elektrolytisch aus einer wässerigen Lösung mit $Th(NO_3)_4$ niederschlägt, dann wird die Adsorptionserscheinung gründlich geändert. Es tritt eine starke Adsorption auf für H_2 und für CO (siehe Abb. 5, oben). Man bemerkt ebenfalls, daß wieder „stöchiometrische Temperaturen", übereinstimmend mit $3H_2:1CO$ und $2H_2:1CO$, auftreten.

so daß wie an Nickel, Methan- und Benzinbildung möglich wird, was denn auch in der Tat erfolgte. Für die ausführliche Beschreibung dieser Messungen verweisen wir dann auch auf unsere Mitteilungen in Physica und den Versl. der Koninkl. Vl. Akad. v. Wetensch.

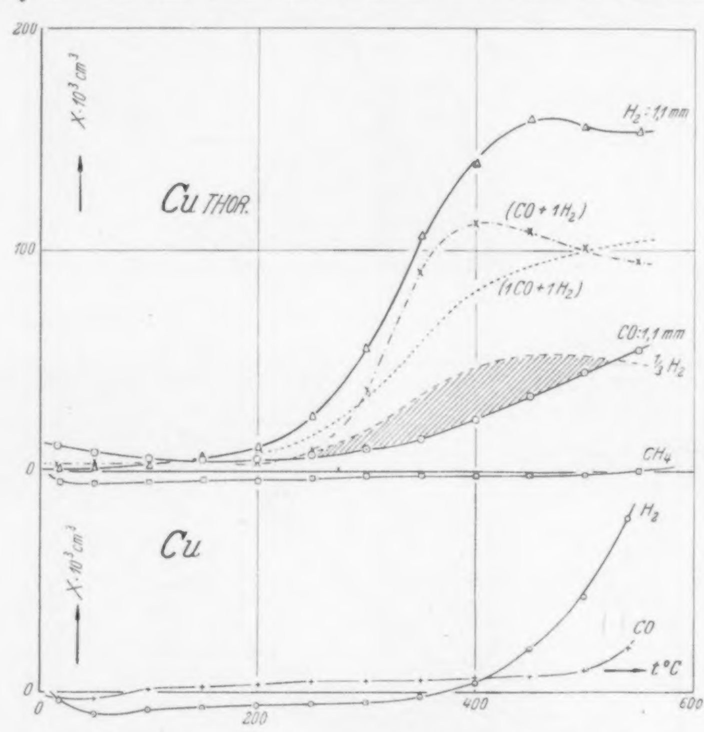


Abb. 5. Adsorption von H_2 und CO an Kupfer und an Cu mit Th.

§ 4. Die neuen Messungen.

Es war uns erstens darum zu tun, das oben formulierte Gesetz zu überprüfen für den Fall, daß der Druck geändert wird.

Zweitens wurden die ganzen Erscheinungen überprüft mit Hilfe von schwerem Wasserstoff.

In jeder dieser Untersuchungen ist das Gesetz als vollkommen richtig erschienen.

1. Messungen an Nickel.

a) Messungen an Wasserstoff.

Es ist klar, daß die Möglichkeit bestehen muß, das Reaktionsgebiet zu beeinflussen, wenn man die Ausgangsdrucke ändert. In

Abb. 3 haben wir einen Fall gesehen, wo die stöchiometrischen Temperaturen für die Methanbildung weit auseinander liegen. So entstehen dann auch zwei ausgesprochene Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methanbildung.

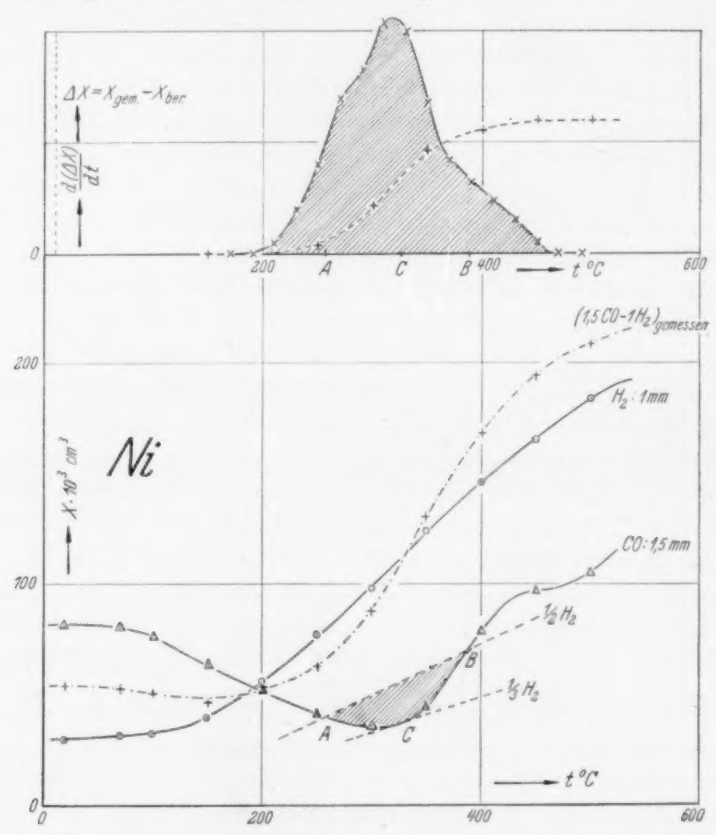


Abb. 6. Adsorptionsisobaren von H_2 an Nickel. Reaktionskurve.

In Abb. 6 sind die Gleichgewichtsdrucke so gewählt, daß für die Methanreaktion nur eine stöchiometrische Temperatur übrig bleibt.

Es bestätigt sich dann auch (siehe Abb. 6, oben), daß bei dieser Temperatur ein starkes ausgesprochenes Maximum für die Methanbildung erscheint. Es bleiben noch zwei stöchiometrische Temperaturen übrig, welche mit der Benzinbildung ($2 H_2 : 1 CO$) übereinstimmen. Daß diese Maxima nicht so ausgesprochen hervortreten, kann man so erklären, daß dieses Verhältnis 2:1 ein mittleres stöchiometrisches

Verhältnis darstellt für das Benzin, das aus einer Reihe von verschiedenen Komponenten besteht, welche in diesem Temperaturgebiet gebildet werden können. Daß sich in diesem Gebiet verschiedene schwere Komponenten bilden, konnte experimentell folgendermaßen gezeigt werden. Bei Abkühlung des Gefäßes F mit flüssiger Luft ent-

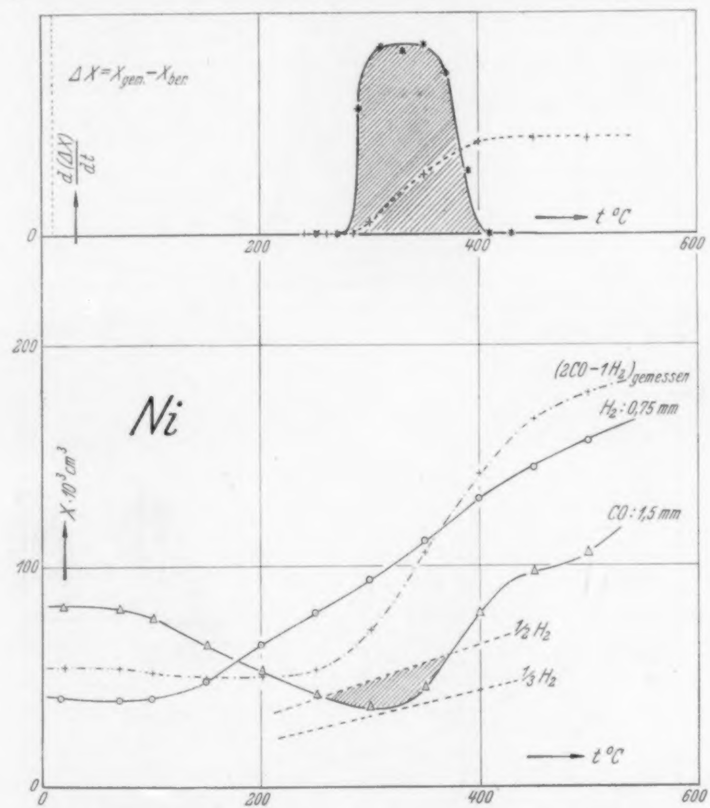


Abb. 7. Adsorptionsisobaren von H_2 an Nickel. Reaktionskurve.

standen dem Rohr F entlang verschiedene Ringe von Kondensaten, von denen ein jeder einer bestimmten Komponente entspricht.

In Abb. 7 wurde der Gasdruck so gewählt, daß es keine stöchiometrische Temperatur mehr gab für die Methanbildung (die $1/3\,H_2$-Kurve schneidet die CO-Isobare nicht mehr). Es treten aber noch zwei stöchiometrische Temperaturen auf, welche mit der Bildung von schweren Gasen übereinstimmen. Die Reaktionskurve (siehe Abb. 7, oben), die der Benzinbildung entspricht, besteht nur aus einem sehr breiten Maximum.

b) Messungen mit Deuterium.

In Abb. 8 haben wir Isobaren gezeichnet für D_2 und CO, $1/2\,D_2$ schneidet die CO-Isobare in zwei Punkten, $1/3\,D_2$ schneidet sie nur in einem Punkt bei etwa 330° C. Aus Abb. 8, oben, ersieht man denn

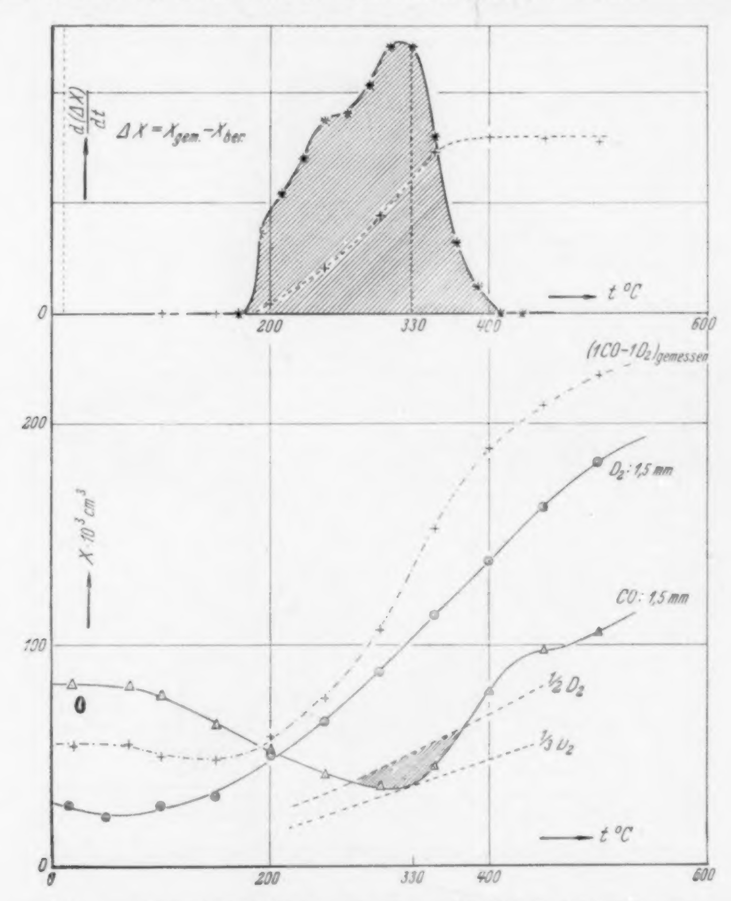


Abb. 8. Adsorptionsisobaren von D_2 an Nickel. Reaktionskurve.

auch, daß ein ausgesprochenes Maximum bei etwa 330° C erscheint. Weiter gibt es noch zwei schwache Maxima bei etwa 200° C und 260° C. Das erste stimmt mit der stöchiometrischen Temperatur $1\,H_2:1\,CO$ überein, und das zweite mit dem Verhältnis $2\,H_2:1\,CO$. Dieses Verhältnis $1\,H_2:1\,CO$ wird als das stöchiometrische Verhältnis für die Bildung von Alkoholen angenommen. Dieses letzte Maximum

wird auch bei unseren Messungen an Thorium-belegtem Kupfer (siehe unten) erscheinen.

In Abb. 9 schneidet die $1/3\,D_2$-Kurve die CO-Isobare nicht mehr und $1/2\,D_2$ schneidet sie nur noch in einem Punkt. Für die Reaktions-

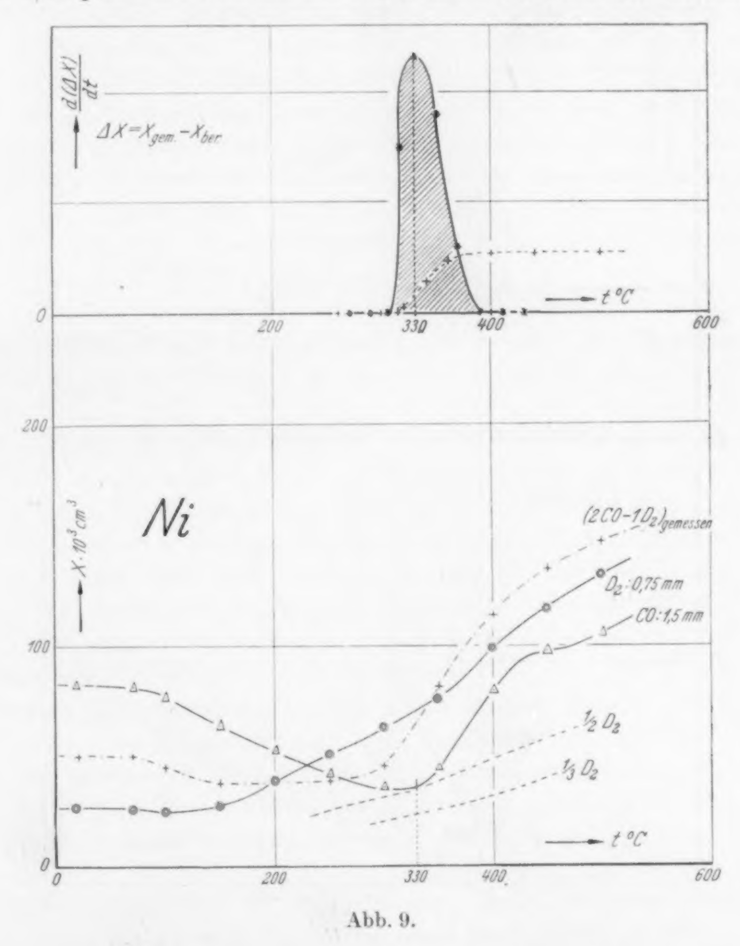


Abb. 9.

geschwindigkeitskurve bekommt man dann wieder ein starkes Maximum bei etwa 330°.

Zum Schluß dieser Reihe von Meßergebnissen kann gezeigt werden, daß man mit Hilfe von unserem Gesetz und ausgehend von Adsorptionsmessungen die ganze katalytische Wirkung beherrschen kann.

2. Die Messungen an Kupfer mit Thorium.

Die früheren Messungen an thoriertem Kupfer wurden wiederholt mit H_2 und ebenfalls mit D_2. Es ergibt sich dabei erstens, daß die Adsorption von D_2 kleiner ist als die von H_2, wie es auch

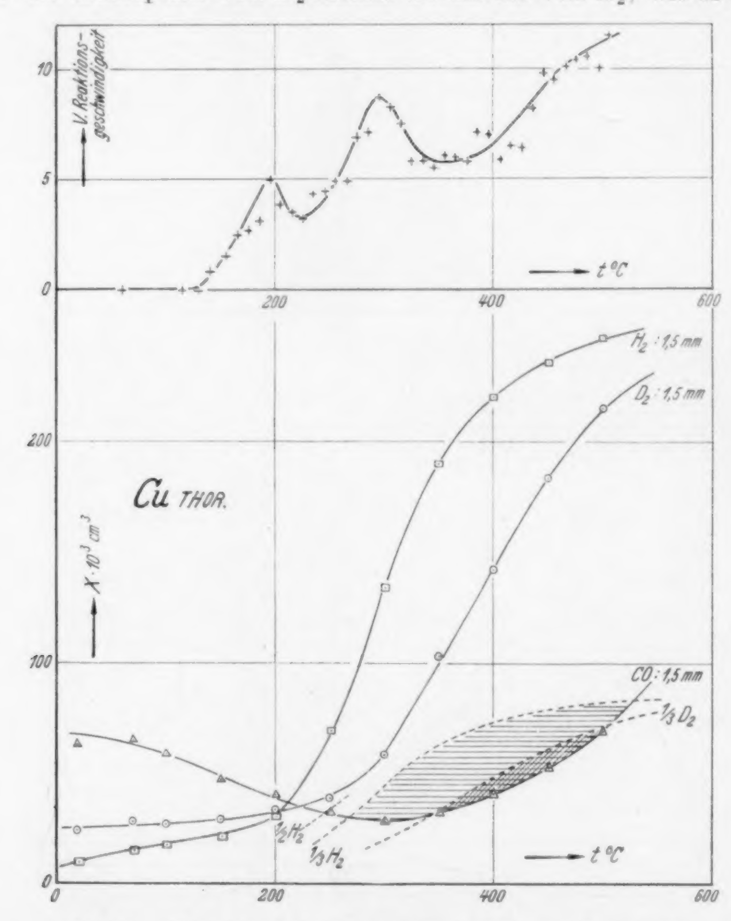


Abb. 10. Adsorptionsisobaren von H_2 und D_2 an *Cu* mit *Th*. Reaktionsgeschwindigkeitskurve.

für Nickel der Fall war. In Abb. 10 sind die Messungen graphisch dargestellt.

Aus den Isobarenkurven ersieht man, daß folgende stöchiometrische Temperaturen auftreten: 200° C ($1 H_2 : 1 CO$); 350° C ($2 H_2 : 1 CO$); 365° C und 525° C ($3 H_2 : 1 CO$).

Aus den Analysen konnte dann auch bestätigt werden, daß bei diesen Temperaturen sich schwere Gase oder Methan bilden.

In Abb. 10 oben haben wir den Druckverlauf für die Mischung H_2-CO verfolgt als Funktion der Temperatur. Man bemerkt das Auftreten von einem Maximum bei etwa 200° C, in der Umgebung also der stöchiometrischen Temperaturen $2H_2:1CO$ und $1H_2:1CO$, und von einem zweiten Maximum in der Umgebung der Temperatur 270° C (stöchiometrische Temperatur $3H_2:1CO$). Bei etwa 500° C scheint ein drittes Maximum aufzutreten, das mit der zweiten stöchiometrischen Temperatur $3H_2:1CO$ übereinstimmen würde. Dieses Maximum konnte nicht im ganzen verfolgt werden, da es nicht möglich war, das Adsorptionsgefäß, das aus Pyrexglas hergestellt war, über etwa 550° C zu erhitzen.

Bei diesen Messungen an Thorium-belegtem Kupfer konnten wir auch bestätigen, wie schon vorher bekannt war, daß Thorium ein außerordentlicher Promotor ist für die Bildung der schweren Gase.

§ 5. Die Analyse der entstehenden Gase.

Wie wir in 2 sagten, haben wir eine physikalische Methode ausgearbeitet, die es möglich macht, die Katalyse systematisch zu verfolgen.

Diese Analyse geschah folgendermaßen. Das Endprodukt besteht im allgemeinen aus einer Mischung von H_2, CO und den zu identifizierenden Produkten. Erstens wird diesem Endprodukt der Wasserstoff entzogen. Dafür haben wir das Endprodukt an Silicagel adsorbieren lassen bei einer Temperatur von etwa —80° C. Wir hatten mit Hilfe von Adsorptionsmessungen an dieser Substanz feststellen können, daß jedes Gas adsorbiert wird mit Ausnahme von H_2. Nach der Adsorptionsoperation wurde der nicht adsorbierte Wasserstoff weggepumpt. Das Silicagel wurde danach wieder aufgewärmt bis Zimmertemperatur, wobei dann das nicht in der Reaktion aufgenommene Kohlenoxyd und das eventuell gebildete Methangas wieder freigemacht werden. Für die Identifizierung dieses Zweikomponentengases gab es weiter keine Schwierigkeiten. Für den Fall, daß schweres Gas entsteht, bleibt dieses zum größten Teil, ebenfalls das gebildete Wasser, auf dem Silicagel adsorbiert. Durch Erhöhung der Temperatur bis etwa 40° C wurden die schweren Komponenten wieder freigemacht. Das Wasser bleibt adsorbiert.

Die Methode kann man am besten verfolgen an den zwei folgenden Beispielen (für andere Beispiele verweisen wir auf unsere vorläufigen

Mitteilungen) (siehe Abb. 11 und 12). Abb. 11 stellt eine Analysenoperation bei 300° C an Nickel dar. Anfangs wird das Wärmeleitfähigkeitsmanometer D kalibriert mit H_2, CO und der Mischung H_2-CO. Punkt (1) stellt die Endmischung dar nach der Reaktion. (2) entspricht der Wärmeleitfähigkeit des Gases, das nicht auf dem Silicagel adsorbiert war. Wir sehen, daß wirklich der Punkt (2) auf der Wasserstoffkurve liegt. (3) stimmt überein mit der Wärmeleitfähigkeit der Gase, welche vom Silicagel desorbiert sind, nachdem dieses wieder auf Zimmertemperatur gekommen ist. Nachdem diese

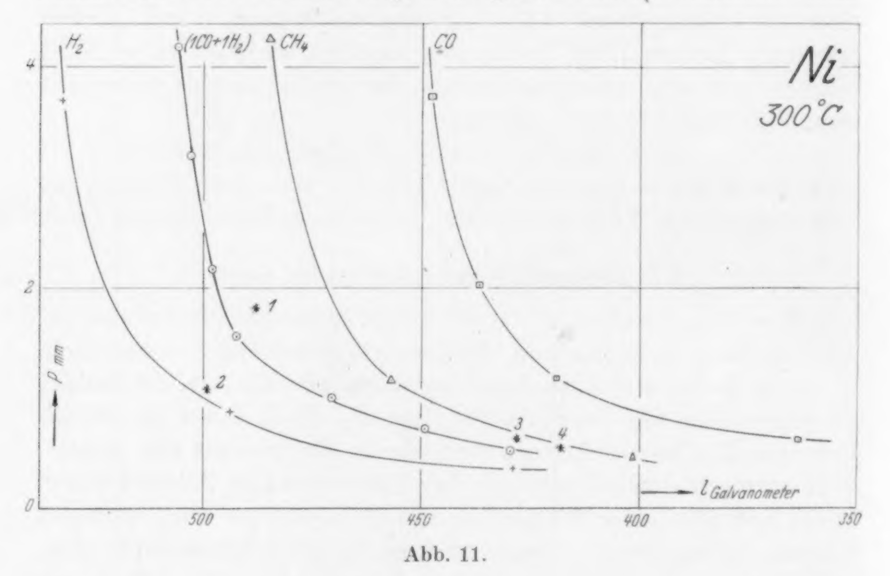


Abb. 11.

letzte Messung abgeschlossen ist, wird das kleine Gefäß abgekühlt mit flüssiger Luft. Wenn sich schwere Gase in der Endmischung befinden, beobachtet man eine ziemlich große Druckerniedrigung und ebenfalls eine Verschiebung parallel zu der l-Achse. In dem Beispiel 11 liegt (3) vollkommen auf der Methankurve und (4) bleibt auf dieser Kurve liegen.

Abb. 12 stellt einen anderen Fall dar, wobei sich hauptsächlich schwere Gase bilden. (1) liegt dann auch weiter rechts als die CO-Kurve. (2) liegt wieder auf der H_2-Kurve. (5) stimmt überein mit der Wärmeleitfähigkeit des Restgases, welches auf dem Silicagel adsorbiert geblieben ist nach der Abkühlung bis —80° C und nachdem dieses Silicagel wieder auf Zimmertemperatur gebracht war. Diese

schweren Gase werden dann freigemacht, nachdem das Silicagel bis etwa 40° C erwärmt worden ist.

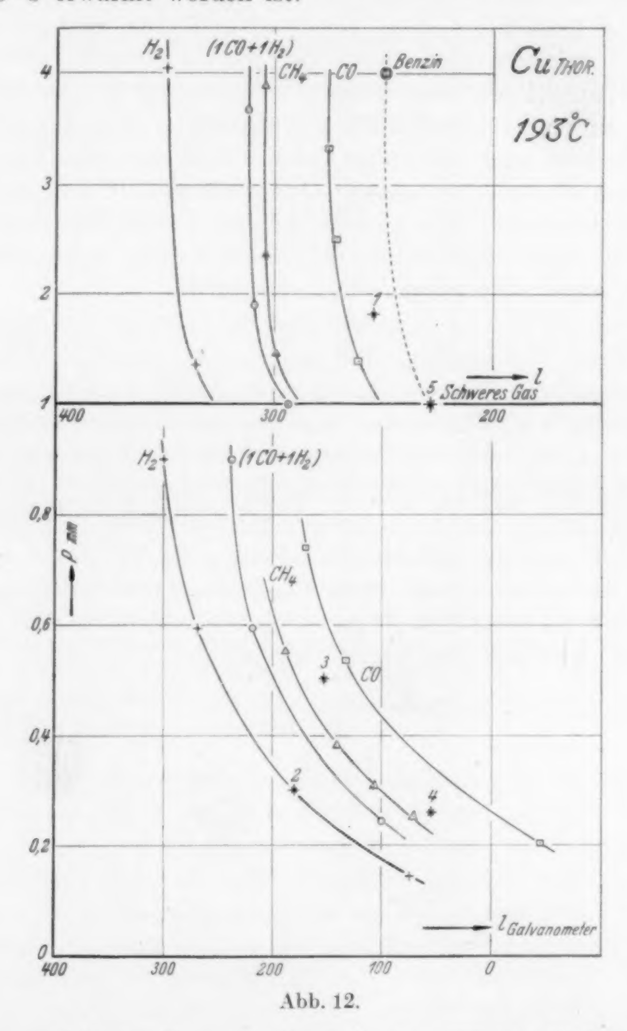


Abb. 12.

Die punktierte Kurve entspricht der Wärmeleitfähigkeit von technischem Benzin, von dem einige Tröpfchen in dem Gefäß *F* hinein gebracht waren. Wir sehen, daß (5) vollkommen auf dieser Kurve liegt.

Gleichartige Analysenoperationen wurden bei einer großen Anzahl von Temperaturen ausgeführt, und so konnte bestätigt werden, daß sich links und rechts von dem Methangebiet schwere Gase und Alkohole bilden.

§ 6. Bemerkungen.

1. Aus unseren Messungsergebnissen scheint es also möglich zu sein, die Eigenschaften eines Katalysators durch Adsorptionsmessungen zu erfassen. Man muß aber dazu bemerken, daß unsere Messungen ausgeführt worden sind erstens bei niedrigen Drucken und zweitens an einem physikalisch gut definierten Katalysator. Man kann sich dann auch die Frage stellen: wird das oben formulierte Gesetz auch stimmen bei höheren Drucken und z. B. an einem technischen Katalysator? Wir glauben es wohl. Aber Sicherheit haben wir darüber nicht. Dies werden wir durch weitere Untersuchungen, die schon angefangen worden sind, überprüfen.

2. Über die Promotoreigenschaften des Thoriums haben wir noch keine genauen Andeutungen. Wir meinen aber, daß diese Promotoreigenschaft mit der Elektronenemission der Metalle in Beziehung steht. Untersuchungen sind in diesem Sinn ebenfalls in Vorbereitung.

Wir konnten aber wohl feststellen, daß die Promotion für die Bildung der schweren Gase außerordentlich stark ist.

3. Im Laufe unserer Untersuchungen ist einmal durch ein Versehen vorgekommen, daß das Nickel bis etwa 750° C im Vakuum überhitzt worden war. Nach dieser Überhitzung war das Adsorptionsbild vollkommen verändert. Es gab noch Adsorption, aber die stöchiometrischen Temperaturen waren verschwunden.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

V. Die Lichtabsorption aliphatischer und aromatischer Azo- und Diazoverbindungen[1]).

Von

G. Kortüm.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 41.)

Die Möglichkeit, aus dem Vergleich der Absorptionsspektren verschiedener ähnlicher Stoffe die Beiträge der einzelnen elektromeren Grenzstrukturen zu den stationären Zuständen der Moleküle abzuschätzen, wird an aliphatischen und aromatischen Azo- und Diazoverbindungen und ihren Derivaten geprüft. Diese eignen sich hierfür besonders, weil sich ihre Spektren nach früheren Erfahrungen als besonders empfindlich gegen Konstitutionsänderungen erwiesen haben. Im einzelnen werden die Spektren folgender Stoffe in wässeriger bzw. alkoholischer Lösung aufgenommen: Dimethylnitramid, Dimethylnitrosamin, Azomethan und sein Kation, Azobenzol und sein Kation, Azoxybenzol, *p*-Dimethylamino-azobenzol, *p*-*p'*-Bisdimethylamino-azobenzol, *p*-*p'*-Bisdimethylamino-azoxybenzol und ihre Kationen, Tetramethyltetrazen und sein Kation, Azodicarbonsäureanion, Diazomethan, Diazoessigester und Diazosulfanilsäure. Lage und Intensität der Banden, soweit ihre Zuordnung möglich ist, führen zu Aussagen über den Beteiligungsgrad bestimmter Grenzformeln, die auch durch das chemische Verhalten der Moleküle, z. B. durch ihre Basizität, bestätigt werden.

Die in der vorangehenden Arbeit untersuchten Spektren der untersalpetrigen Säure und ihrer Derivate führten zu dem Ergebnis, daß bei diesen Verbindungen keine echten Azoverbindungen vorliegen in dem Sinne, daß die verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen in vergleichbarem Maße an den stationären Zuständen der Moleküle beteiligt sind, so daß eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den „Chromophoren" $-N{=}N-$ bzw. $-N{=}O$ nicht möglich ist. Diese Schlußweise beruhte auf der empirisch gefundenen Tatsache, daß sich die Absorption eines Moleküls mit mehreren Chromophoren um so mehr von dem Spektrum unterscheidet, das man durch einfache Überlagerung der lokalisierten Banden dieser

[1]) Vgl. I: G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39; II: (B) **43** (1939) 271; III: (B) **43** (1939) 418; IV: G. Kortüm und B. Finckh, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 32.

Gruppen konstruieren kann, je stärker die Resonanz zwischen den verschiedenen Grenzstrukturen ist. Die Stärke der Resonanz hängt davon ab, wieweit diese Strukturen energetisch gleichberechtigt sind und welchen Beitrag sie zu den stationären Zuständen des Moleküls leisten. Von dem Gesichtspunkt aus, daß Absorptionsspektren etwas über den Beteiligungsgrad der verschiedenen Grenzstrukturen auszusagen vermögen, wurden weiterhin einige einfache Azo- und Diazoverbindungen untersucht, weil, wie schon früher festgestellt wurde[1], das Spektrum solcher Verbindungen ungewöhnlich stark durch eingeführte Substituenten bzw. geringe Änderungen im Molekülbau beeinflußt werden kann.

Dimethylnitramid und Dimethylnitrosamin.

Ein besonders instruktives Beispiel für die Möglichkeiten, aus den Absorptionsspektren die Beiträge der einzelnen elektromeren Grenzstrukturen zu den stationären Zuständen der Moleküle abzuschätzen, bietet ein Vergleich des schon früher untersuchten Dimethylnitramids mit dem Dimethylnitrosamin. Die mesomeren Systeme der beiden Verbindungen lassen sich durch folgende Grenzformeln beschreiben:

$$\underbrace{\left[(H_3C)_2\ddot{N}-\overset{(+)}{N}(=\!:\!O\!:)-\overset{(-)}{\ddot{O}}: \longleftrightarrow (H_3C)_2\ddot{N}-\overset{(+)}{N}(-:\ddot{O}:^{(-)})=\ddot{O}\right]}_{\mathrm{I}} \longleftrightarrow \underbrace{(H_3C)_2\overset{(+)}{N}=\overset{(+)}{N}(-:\ddot{O}:^{(-)})-\overset{(-)}{\ddot{O}}:}_{\mathrm{II}},$$

$$\underbrace{(H_3C)_2\ddot{N}-\ddot{N}=\ddot{O}}_{\mathrm{III}} \longleftrightarrow \underbrace{(H_3C)_2\overset{(+)}{N}=\ddot{N}-\overset{(-)}{\ddot{O}}:}_{\mathrm{IV}}$$

Die Strukturen **I** und **III** bzw. **II** und **IV** unterscheiden sich lediglich dadurch, daß das freie Elektronenpaar am N-Atom des Nitrosamins im Nitramid durch Anlagerung eines O-Atoms festgelegt ist. Dies führt gewöhnlich zu einer starken Ultraviolettverschiebung der Absorption, wie sich aus dem Vergleich der Spektren von Methylnitrit und Nitromethan oder von salpetriger Säure und Salpetersäure ergibt[2], und wie es sich auch hier bestätigt (vgl. Abb. 1). Außerdem aber beobachtet man charakteristische Unterschiede in den beiden

---

[1] A. Hantzsch und J. Lifschitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 3011.

[2] Vgl. G. Kortüm, Z. Elektrochem. **47** (1941) 55.

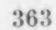


Abb. 1. 1. Dimethylnitrosamin in Wasser. 2. Dimethylnitramid in Wasser. 3. Azomethan in Wasser. 4. Nitromethan in Wasser.

Spektren insofern, als beim Dimethylnitrosamin eine neue Bande bei etwa 30000 cm^{-1} auftritt, deren Lage mit der „Azobande" des Azomethans fast zusammenfällt.

Während bei der Nitroverbindung der Beitrag der Struktur II jedenfalls zum Grundzustand des Moleküls vernachlässigt werden kann, wie dies aus elektrostatischen Gründen (benachbarte positive Ladungen) wahrscheinlich ist, kann man beim Dimethylnitrosamin die polare Struktur **IV** als energetisch gleichberechtigt mit der Struktur **III** ansehen, da sie durch die große Elektronenaffinität des Sauerstoffes stabilisiert wird. Auf die Resonanz zwischen diesen beiden Strukturen muß auch die geringe Basizität des Nitrosamins zurückgeführt werden, da durch Anlagerung eines Protons an die Dimethylaminogruppe diese Resonanz vollständig unterbunden wird, wodurch das Ion energiereicher wird als das nichtionisierte Molekül. Die angenäherte Gleichberechtigung der Strukturen **III** und **IV** läßt ferner erwarten, daß analog wie etwa beim Benzol Grund- und erster Anregungszustand sich durch verschiedenartige Überlagerung dieser Strukturen ergeben[1]) und daß infolge dieses gleichartigen Ursprungs auch die Anregungsenergie vergleichsweise geringer ist als bei der Nitroverbindung, wie es den Beobachtungen entspricht. Aus dem Spektrum sollte man sogar schließen, daß der Beitrag der Struktur IV zu den stationären Zuständen des Moleküls größer ist als der Beitrag der Struktur **III**, weil eine so weitgehende Analogie mit dem Spektrum des Azomethans auftritt. Auch in Eisessiglösung bleibt das Spektrum in seiner Form völlig erhalten und wird lediglich etwa 500 cm^{-1} gegen Rot verschoben. Danach liegt im Dimethylnitrosamin jedenfalls eher eine Azoverbindung als eine Nitrosoverbindung vor, was auch durch das hohe Dipolmoment der Verbindung wahrscheinlich gemacht wird[2]).

Azomethan.

Während man beim Dimethylnitrosamin annehmen kann, daß Grundzustand und angeregter Zustand durch verschiedenartige Überlagerung der beiden energetisch angenähert gleichberechtigten Grenzformeln **III** und **IV** zustande kommen, liegt beim Azomethan offenbar der Fall vor, daß sich der Grundzustand praktisch durch eine einzige Grenzformel **V** beschreiben läßt, da die sonst formulierbaren

[1]) Vgl. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45** (1939) 548. [2]) Vgl. E. G. COWLEY und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1933**, 1252.

Strukturen **VI** eine Bindung weniger besitzen und deshalb energetisch wesentlich ungünstiger sind:

$$\underset{\mathbf{V}}{H_3C-\ddot{N}=\ddot{N}-CH_3} \longleftrightarrow \underset{\mathbf{VI}}{\left[H_3C-\overset{(+)}{\ddot{N}}-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-CH_3 \longleftrightarrow H_3C-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-\overset{(+)}{\ddot{N}}-CH_3\right]}.$$

Der erste angeregte Zustand wird dagegen auch unter Beteiligung der polaren Strukturen **VI** zustande kommen, deren Resonanz diesen Zu-

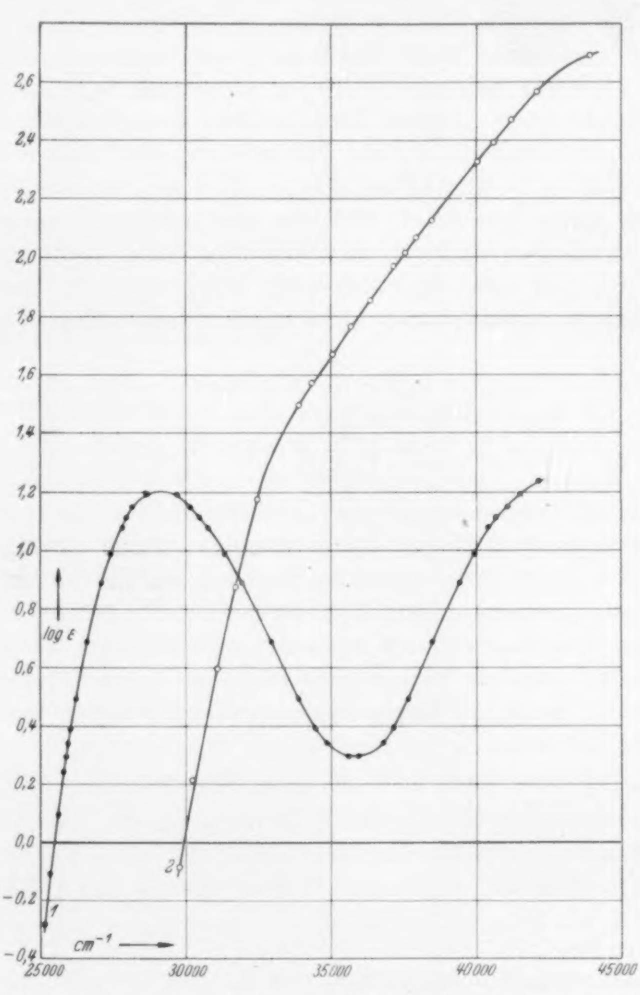


Abb. 2. 1. Azomethan in Wasser. 2. Azomethan in konz. H_2SO_4.

stand soweit erniedrigt, daß die der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand entsprechende erste Absorptionsbande, verglichen etwa mit der Absorption des Äthylens, in das leicht zugängliche Ultraviolett rückt. Daß der erste Anregungszustand trotzdem bereits sehr labil ist, geht daraus hervor, daß Azomethan durch Einstrahlung von Licht im Bereich der ersten Bande photochemisch zerfällt[1]). Jedenfalls kann man die langwellige Bande als „lokalisierte" Bande der $-\ddot{N}=\ddot{N}-$-Doppelbindung auffassen, wobei auch eine Mitwirkung der freien Elektronenpaare der N-Atome anzunehmen ist.

Wird eines dieser freien Elektronenpaare durch Anlagerung eines Protons blockiert, was man wegen der schwachen Basizität der Azoverbindungen durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure erreichen kann, so sollte man die übliche Verschiebung des Spektrums gegen kurze Wellen beobachten. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Abb. 2 zeigt; die langwellige Bande wird um etwa 4000 cm^{-1} gegen Ultraviolett verschoben, während die kurzwellige Bande nicht wesentlich verschoben, aber außerordentlich stark erhöht wird. Für das Kation des Azomethans sind folgende elektromere Grenzstrukturen möglich:

$$\underset{\text{VII}}{H_3C-\overset{(+)}{\underset{|\atop H}{N}}=\ddot{N}-CH_3} \longleftrightarrow \underset{\text{VIII}}{H_3C-\overset{(++)}{\underset{|\atop H}{N}}-\overset{(-)}{\underset{..}{\ddot{N}}}-CH_3} \longleftrightarrow \underset{\text{IX}}{H_3C-\underset{|\atop H}{\ddot{N}}-\overset{(+)}{\ddot{N}}-CH_3},$$

von denen **VII** wegen der großen Elektronenaffinität des Stickstoffes und der größeren Zahl von Bindungen die weitaus günstigere und deshalb analog wie beim Azomethan selbst jedenfalls für den Grundzustand allein ausschlaggebend ist. Durch die Anlagerung des Protons wird auch die Resonanz zwischen den Grenzformeln **VI** des Azomethans unterbunden, was in einer Erhöhung der Anregungsenergie und damit in einer UV-Verschiebung der längstwelligen Bande zum Ausdruck kommt.

Azobenzol und seine Derivate.

Besonderes Interesse verdient der Vergleich der Absorption des Azomethans mit derjenigen des Azobenzols und seines Kations. Beim Azobenzol entstehen wegen der Wechselwirkung der p-Elektronen der $-\ddot{N}=\ddot{N}-$-Gruppe mit denen der Phenylkerne zahlreiche neue

[1]) G. S. Forbes, L. J. Heidt und D. V. Sickman, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1935.

Resonanzmöglichkeiten, die sich z. B. durch die folgenden elektromeren Grenzformeln ausdrücken lassen:

$$C_6H_5-\ddot{N}=\ddot{N}-C_6H_5 \longleftrightarrow$$

X

$$\left[C_6H_5-\overset{(+)}{\ddot{N}}-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-\overset{(+)}{\ddot{N}}-C_6H_5\right] \longleftrightarrow$$

XI

$$\left[\overset{(-)}{:}C_6H_5=\overset{(+)}{N}=\ddot{N}-C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5-\ddot{N}=\overset{(+)}{N}=C_6H_5\overset{(-)}{:}\right] \longleftrightarrow$$

XII

$$\left[\overset{(+)}{}C_6H_5=\ddot{N}-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5-\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-\ddot{N}=C_6H_5\overset{(+)}{}\right] \longleftrightarrow$$

XIII

$$\left[\overset{(+)}{}C_6H_5=\ddot{N}-\ddot{N}=C_6H_5\overset{(-)}{:} \longleftrightarrow \overset{(-)}{:}C_6H_5=\ddot{N}-\ddot{N}=C_6H_5\overset{(+)}{}\right].$$

XIV

X und **XI** entsprechen den analogen Grenzstrukturen **V** und **VI** des Azomethans, die Strukturen **XII**, **XIII** und **XIV** kennzeichnen neben vielen andren möglichen die Beteiligung der Phenylgruppen am p-Elektronensystem des ganzen Moleküls. Die Resonanz zwischen diesen zahlreichen Grenzformeln erklärt die große Stabilität (Energieerniedrigung) des Azobenzols gegenüber dem instabilen explosiven Azomethan. Von diesen Strukturen sind die Grenzformeln **XII** energetisch begünstigt, da sie dieselbe Anzahl Bindungen besitzen, wie die unpolare Struktur **X**, während alle übrigen Strukturen eine Bindung weniger haben und deshalb energetisch ungünstiger sind.

Die Absorptionskurve des Azobenzols (vgl. Abb. 3) zeigt, daß die „lokalisierte Azobande" des Azomethans wieder auftritt, daß man also auch hier trotz der Konjugation des ganzen p-Elektronensystems nicht von einer Anregung dieses Systems als Ganzem sprechen kann, sondern daß die Lokalisierung der Anregung innerhalb bestimmter chromophorer Gruppen offenbar erhalten bleibt, wie dies früher z. B. beim Nitrosobenzol hervorgehoben wurde[1]). Daraus kann man wieder schließen, daß jedenfalls für den Grundzustand die Grenzstruktur **X**

[1]) G. Kortüm, Z. Elektrochem. **47** (1941) 55.

die ausschlaggebende Rolle spielt. Die Vergrößerung des p-Elektronensystems und die Beteiligung zahlreicher neuer Grenzformeln, die vor allem zu den angeregten Zuständen des Moleküls beitragen, verursacht die Rotverschiebung der längstwelligen Bande von 29000 cm^{-1} beim Azomethan auf 22750 cm^{-1} beim Azobenzol, wie dies ja von den Polyenen her bekannt ist[1]). Der Beitrag dieser polaren Strukturen kommt außer in der Rotverschiebung der Azobande auch darin zum Ausdruck, daß ihre Intensität auf etwa das 20fache erhöht wird, daß also bei der Anregung Ladungsverschiebungen auftreten, die auf eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen am angeregten Zustand zurückzuführen sind und das höhere Übergangsmoment bedingen. Die Zuordnung der übrigen Banden ist wegen der Überlagerung der Benzolbande mit der zweiten Azobande nicht sicher, aber auch hier findet eine beträchtliche Intensitätserhöhung des ganzen Spektrums statt, was ebenfalls auf die Beteiligung der zwitterionischen Strukturen an den angeregten Zuständen des Moleküls zurückzuführen ist.

Löst man das Azobenzol in konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt die Veränderung des Spektrums einen charakteristischen Unterschied gegenüber den Beobachtungen beim Azomethan (vgl. Abb. 3). Bei der Ionisierung des Azobenzols tritt praktisch keine Ultraviolettverschiebung des Spektrums auf, wie beim Azomethan (die geringe Verschiebung um etwa 500 cm^{-1} läßt sich ebensogut als reiner Lösungsmitteleffekt deuten), dagegen erfährt die „Azobande" anscheinend eine Intensitätserhöhung um den Faktor 100, während umgekehrt die zweite Bande etwa zehnmal niedriger ist als beim unionisierten Molekül, und die dritte Bande sich bezüglich Lage und Intensität nur wenig ändert. Man könnte daher annehmen, daß die von früheren Beobachtern hervorgehobene völlige Verschiedenheit der Spektren von Azobenzol in indifferenten Lösungsmitteln einerseits und H_2SO_4 andererseits ausschließlich auf der ungewöhnlich großen Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Banden beruht. Diese Annahme widerspricht aber einerseits der Beobachtung, daß beim Azoxybenzol, in welchem ein freies Elektronenpaar der Azogruppe durch ein O-Atom festgelegt ist, tatsächlich wieder die auch beim Azomethan beobachtete starke Ultraviolettverschiebung des Spektrums

[1]) Vgl. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 52. Auch aus diesem Beispiel geht hervor, daß zwischen der Stabilität (Resonanzenergie) und der Leichtigkeit der Anregung eines Moleküls kein direkter Zusammenhang besteht.

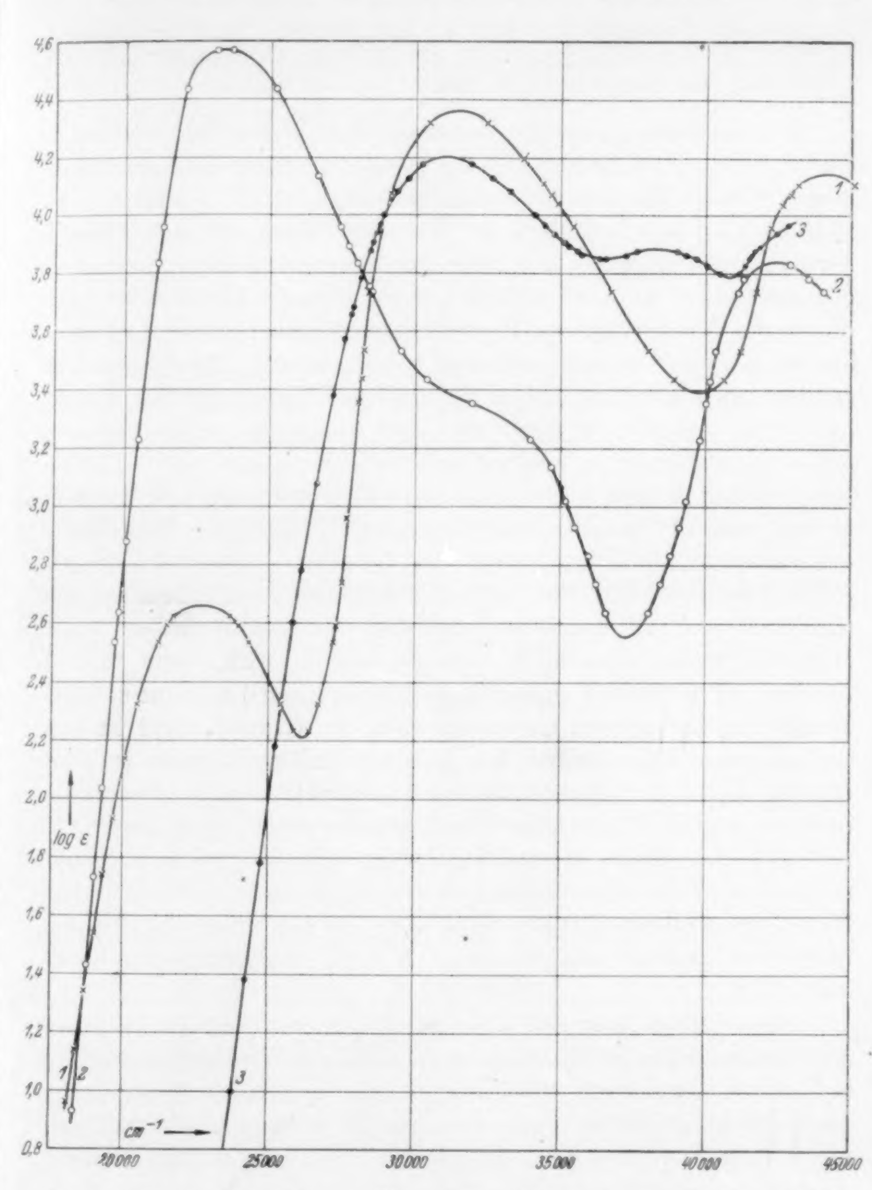


Abb. 3. 1. Azobenzol in 96% igem Äthanol. 2. Azobenzol in konz. H_2SO_4. 3. Azoxybenzol in 96% igem Äthanol.

um 8000 cm^{-1} eintritt (vgl. Abb. 3), und zweitens den Überlegungen, die sich über die Resonanzstrukturen des Azobenzolkations anstellen lassen.

Die Anlagerung eines Protons an eines der freien Elektronenpaare der N-Atome in den Grenzformeln **X** bzw. **XI** führt zu einem mesomeren System, das dem des Azomethankations **VII** ⟷ **VIII** ⟷ **IX** völlig analog ist. Bezüglich der Wechselwirkung mit den Phenylkernen unterscheidet es sich aber von dem unionisierten Azobenzol charakteristisch dadurch, daß die Grenzstrukturen **XII** ausfallen, weil durch die Anlagerung des Protons benachbarte positive Ladungen an den beiden N-Atomen auftreten würden, welche diese Strukturen energetisch ungünstig machen. Dasselbe gilt natürlich auch für die hier nicht angegebenen Strukturen, bei denen die negative Ladung nicht am p-ständigen, sondern an einem der o-ständigen C-Atome sitzt, so daß für das Azobenzolkation nur Grenzformeln in Analogie zu **XIII** und **XIV** möglich sind, die eine Beteiligung der Phenylkerne am Gesamt-p-Elektronensystem des Ions zum Ausdruck bringen. Auch diese Abnahme der Zahl der möglichen Grenzformeln ließe eigentlich eine Ultraviolettverschiebung des Spektrums erwarten. Daß eine solche tatsächlich nicht beobachtet wird, kann man in Analogie zu den früher angestellten Überlegungen[1]) auf eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen am Grundzustand und an den angeregten Zuständen des Ions zurückführen, deren größerer Beitrag auch die starken Intensitätsverschiebungen verständlich machen würde. Wenn aber die Ionisierung die Strukturen **XIII** und **XIV** energetisch so sehr begünstigt, daß sie auch zum Grundzustand des Ions schon merklich beitragen, so kann die längstwellige Bande des Azobenzolkations nicht mehr als eigentliche „Azobande" bezeichnet werden bzw. in der $-N=N-$-Doppelbindung lokalisiert sein.

Diese Schlußweise wird nun dadurch erhärtet, daß das Spektrum des unionisierten p-Dimethylamino-azobenzols (Dimethylgelb) und des entsprechenden p,p'-Bis-dimethylamino-azobenzols (Tetramethylgelb) eine überraschend große Analogie zum Spektrum nicht des Azobenzols selbst, sondern des Azobenzolkations zeigt (vgl. Abb. 4 und 5). Auch hier liegt offenbar keine typische „Azobande" vor, durch die Einführung der Dimethylaminogruppe werden vielmehr ebenfalls die-

---

[1]) G. Kortüm, Z. Elektrochem. a. a. O.

jenigen Grenzformeln energetisch begünstigt, die am endständigen C-Atom eine positive Ladung tragen, also zwitterionische Strukturen wie im Fall des Dimethylgelbs

$$\bigcirc - \overset{(-)}{\ddot{N}} - \ddot{N} = \bigcirc = \overset{(+)}{N}(CH_3)_2 \longleftrightarrow$$

XV

$$\longleftrightarrow \ \overset{(-)}{:}\bigcirc = \ddot{N} - \ddot{N} = \bigcirc = \overset{(+)}{N}(CH_3)_2,$$

XVI

die den Strukturen **XIII** und **XIV** entsprechen, dagegen zu den stationären Zuständen und insbesondere auch bereits zum Grund-

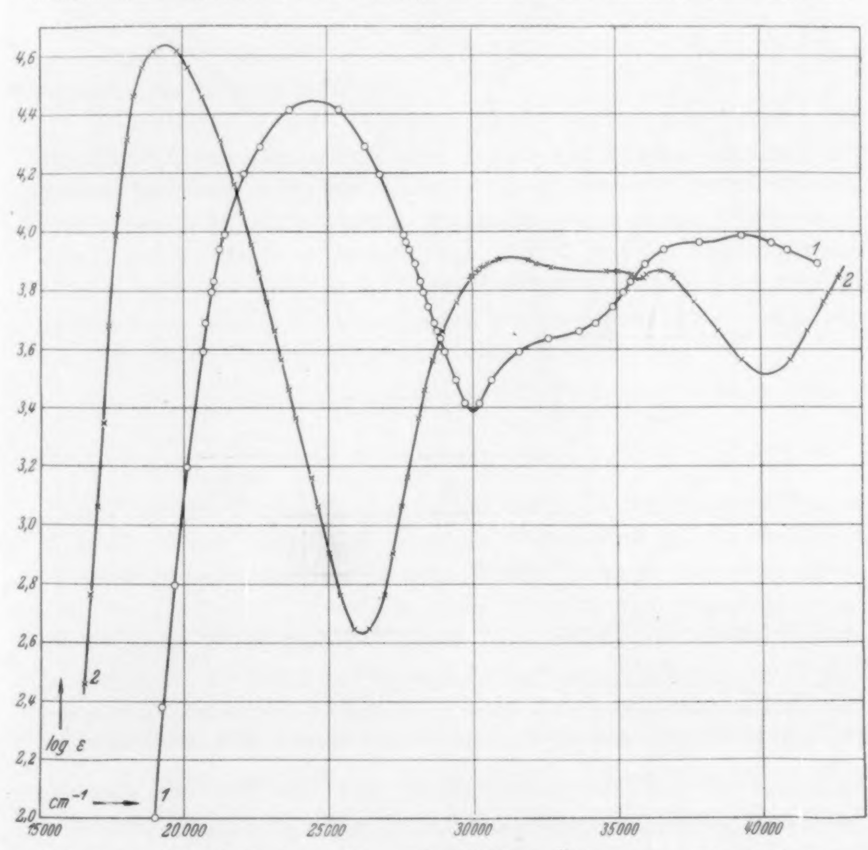


Abb. 4. 1. p-Dimethylamino-azobenzol in 96%igem Äthanol. 2. p-Dimethylamino-azobenzol in 2 norm. HCl.

zustand der Moleküle wesentlich höhere Beiträge leisten, als beim Azobenzol. Dies folgt schon daraus, daß diese Strukturen die gleiche Anzahl Bindungen enthalten wie die übliche Formulierung

$$\langle\ \rangle - \ddot{N} = \ddot{N} - \langle\ \rangle - \ddot{N}(CH_3)_2 ,$$

XVII

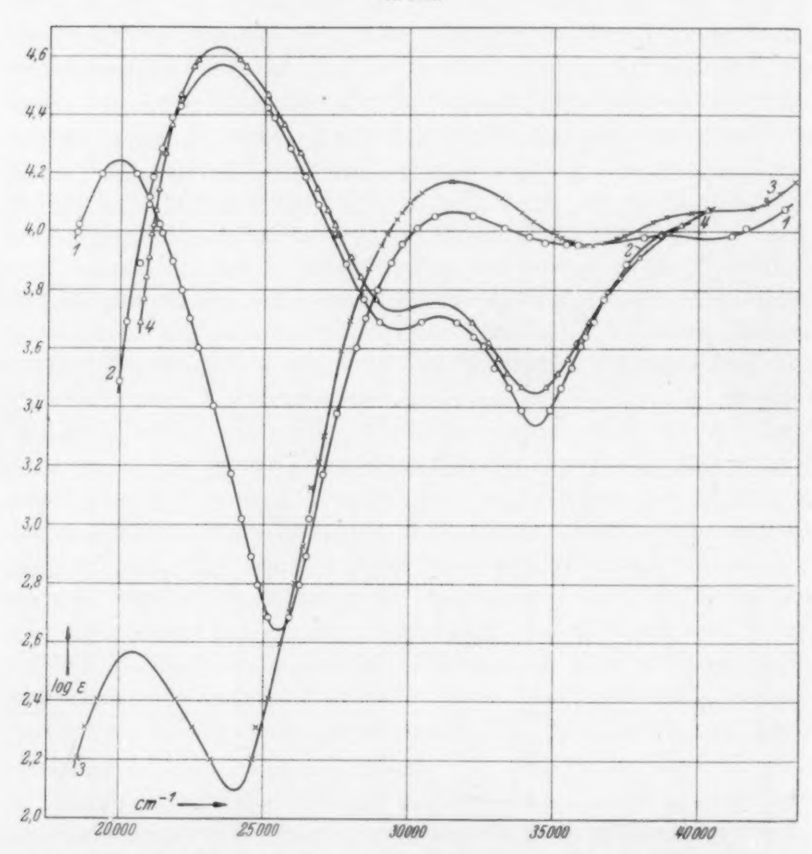


Abb. 5. 1. p, p'-Bis-Dimethylamino-azobenzol in 2 norm. HCl. 2. p, p'-Bis-Dimethylamino-azobenzol in 96% igem Äthanol. 3. p, p'-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol in 2 norm. HCl. 4. p, p'-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol in 96% igem Äthanol.

während die analogen Grenzformeln **XIII** und **XIV** eine Bindung weniger besitzen als die übliche Formel **X** des Azobenzols und daher entsprechend ungünstig sind. Auch die Azoxyverbindung des Tetramethylgelbs absorbiert fast identisch wie das Tetramethylgelb selbst

(vgl. Abb. 5), hier tritt also nicht mehr die starke Ultraviolettverschiebung des Spektrums auf, wie beim Azobenzol, wenn man ein freies Elektronenpaar der Azogruppe durch das O-Atom festlegt.

Von den Strukturen **XV** und **XVI** wird ferner wegen der höheren Elektronenaffinität des Stickstoffes die Struktur **XV** stärker begünstigt sein, so daß Grund- und erster Anregungszustand des Dimethylgelbs im wesentlichen durch verschiedenartige Überlagerung der beiden Grenzstrukturen **XV** und **XVII** zustande kommen dürften. Möglicherweise hängt damit auch die Beobachtung zusammen, daß beim Dimethylgelb die dritte Bande eine Struktur zeigt, wie dies gewöhnlich dann beobachtet wird, wenn eine Phenylgruppe nicht an dem konjugierten p-Elektronensystem beteiligt ist und als getrennter „Chromophor" wirkt[1]). Beim Tetramethylgelb, bei welchem beide Phenylgruppen an der Resonanz beteiligt sind, wird jedenfalls diese Struktur nicht mehr gefunden.

Dimethylgelb und Tetramethylgelb bilden, wie schon von Hantzsch[2]) gefunden wurde, zwei Reihen von Salzen, von denen die gelben praktisch identische Absorption zeigen, wie das Azobenzol selbst, während die violetten ein stark gegen lange Wellen verschobenes Spektrum aufweisen (vgl. Abb. 4 und 5). Möglicherweise besteht zwischen den beiden Ionen in wässeriger Lösung ein Gleichgewicht, das jedoch stark zugunsten der violetten Form verschoben ist. Die gelben Ionen entsprechen dem Chlormethylat

$$\langle\;\rangle-\ddot{N}=\ddot{N}-\langle\;\rangle-\overset{(+)}{N}(CH_3)_3,$$

XVIII

in welchem die Ammoniumgruppe auf das Spektrum praktisch keinen Einfluß ausübt, wie dies ja vom einfachsten Fall des Benzols bzw. Aniliniumions her bekannt ist (vgl. I). Die Tatsache, daß beim Lösen des Dimethyl- bzw. Tetramethylgelbs in verdünnten Säuren sich vorwiegend die violetten Salze bilden, bestätigt die aus den bisher angestellten Überlegungen gewonnene Auffassung, daß bereits der Grundzustand dieser Moleküle sich nicht mehr vorwiegend durch die Grenzformel **XVII** und ihr Analogon beim Tetramethylgelb beschreiben läßt, da in diesem Fall die endständige $-\ddot{N}R_2$-Gruppe wegen ihrer

[1]) Vgl. die Spektren des Phenylnitromethans und Phenylnitroäthans. G. Kortüm, II. [2]) Vgl. A. Hantzsch und A. Burawoy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1760 und die dort angegebene frühere Literatur.

größeren Basizität das Proton anlagern würde, so daß man ausschließlich die Bildung der gelben, dem Azobenzol ähnlichen Ionen erwarten müßte. Man muß vielmehr annehmen, daß schon im Grundzustand der Moleküle die Struktur **XV** so stark beteiligt ist, daß das Proton vorwiegend an ein *N*-Atom der „Azogruppe" angelagert wird.

Durch die Salzbildung wird die längstwellige Bande des Di- bzw. Tetramethylgelbs um 4000 bis 5000 cm^{-1} gegen Rot verschoben, es tritt also gerade der entgegengesetzte Effekt auf, wie beim Azomethan, was die angestellten Überlegungen ebenfalls bestätigt. Durch die Anlagerung des Protons wird die gleichmäßige Beteiligung der Grenzstrukturen **XV** und **XVII** noch weiter begünstigt, was nach den früheren Erfahrungen[1]) die Anregungsenergie erniedrigt. Von Interesse ist schließlich noch die starke Intensitätsabnahme um den Faktor 30 in der längstwelligen Bande des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azoxybenzols, wenn man dieses in verdünnter Salzsäure löst, während im übrigen das Spektrum mit dem des Tetramethylgelbs in *HCl*-Lösung fast identisch ist (vgl. Abb. 5). Dies mag damit zusammenhängen, daß in der Azoxyverbindung des Kations Grund- und erster Anregungszustand im wesentlichen allein durch verschiedene Überlagerung der Grenzformeln

$$\underset{H}{\overset{}{R_2\overset{(+)}{N}}}-C_6H_4-\underset{:\underset{(-)}{\ddot{O}}:}{\ddot{N}}-\underset{H}{\overset{(+)}{N}}=C_6H_4=\overset{(+)}{N}R_2 \longleftrightarrow$$

XIX

$$\longleftrightarrow R_2\overset{(+)}{N}=C_6H_4=\underset{:\underset{(-)}{\ddot{O}}:}{\overset{(+)}{N}}-\underset{H}{\ddot{N}}-C_6H_4-\overset{(+)}{N}(H)R_2$$

XX

beschrieben werden können, während Grenzstrukturen der Art

$$R_2\overset{(+)}{N}(H)-C_6H_4-\underset{:\underset{(-)}{\ddot{O}}:}{\overset{(+)}{N}}=\underset{H}{\overset{(+)}{N}}-C_6H_4-\ddot{N}R_2$$

[1]) G. Kortüm, Z. Elektrochem. **47** (1941) 55.

$$\text{bzw.}\qquad R_2\ddot{N}-\langle\ \rangle-\underset{\underset{(-)}{:\ddot{O}:}}{\overset{(+)}{N}}=\underset{H}{\overset{(+)}{N}}-\langle\ \rangle-\overset{\overset{H}{|}\,(+)}{N}R_2$$

wegen der benachbarten Ladungen gleichen Vorzeichens keinen Beitrag mehr zu den stationären Zuständen des Ions liefern. Es finden deshalb bei der Anregung keine größeren Ladungsverschiebungen statt, so daß die Übergangswahrscheinlichkeit entsprechend geringer ist.

Azodikarbonsäure-Anion und Tetramethyltetrazen.

Während sich die Veränderungen in den Spektren des Azobenzols bzw. seines Kations und ihrer Derivate auf die dargelegte Weise qualitativ verständlich machen lassen, treten Schwierigkeiten auf, sobald man die Methylgruppen des Azomethans durch andere Gruppen ersetzt. Darauf wurde schon früher[1]) bei der Untersuchung der Absorption der untersalpetrigen Säure hingewiesen. Diese Schwierigkeiten gehen besonders deutlich aus Abb. 6 hervor, in welcher neben der Absorptionskurve des Azomethans diejenigen des Azodicarbonsäureanions und des Tetramethyltetrazens sowie seines Kations wiedergegeben sind. Das Azodicarbonsäureion läßt sich durch folgende Grenzformeln beschreiben:

$$\begin{matrix} :\ddot{O} \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \diagdown\!\!\!\!\!\!\diagdown \\ {}^{(-)}:\ddot{O}\diagup \end{matrix} C-\ddot{N}=\ddot{N}-C \begin{matrix} \overset{(-)}{\ddot{O}}: \\ \diagup \\ \diagdown\!\!\!\!\!\!\diagdown\ \ddot{O}: \end{matrix} \longleftrightarrow$$

XXI

$$\longleftrightarrow \left[\begin{matrix} \overset{(-)}{:\ddot{O}} \\ \diagdown \\ :\ddot{O}\diagup \\ {\scriptstyle (-)} \end{matrix} C=\overset{(+)}{N}=\ddot{N}-C \begin{matrix} \overset{(-)}{\ddot{O}}: \\ \diagup \\ \diagdown\!\!\!\!\!\!\diagdown\ \ddot{O}: \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} :\ddot{O} \\ \diagdown\!\!\!\!\!\!\diagdown \\ :\ddot{O}\diagup \\ {\scriptstyle (-)} \end{matrix} C-\ddot{N}=\overset{(+)}{N}=C \begin{matrix} \overset{(-)}{\ddot{O}}: \\ \diagup \\ \diagdown\ \overset{(-)}{\ddot{O}}: \end{matrix} \right],$$

XXII

zu denen noch die Mesomerie innerhalb der Carboxylgruppe selbst hinzukommt. Aus der Tatsache, daß die „Azobande“ des Azomethans erhalten bleibt und nur um etwa 4000 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben wird, kann man schließen, daß auch in diesem Fall die

[1]) Vgl. IV.

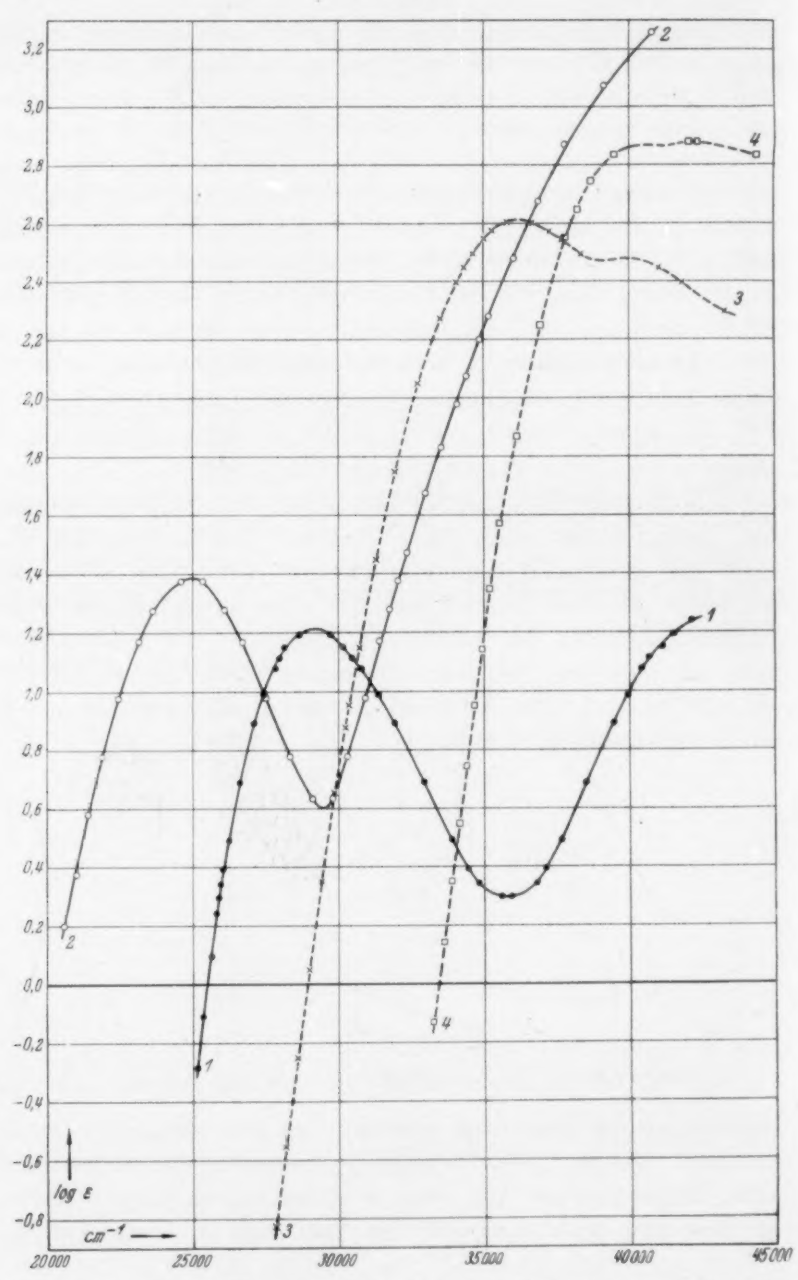


Abb. 6. 1. Azomethan in Wasser. 2. Azodicarbonsaures Kalium in norm. *KOH*. 3. Tetramethyltetrazen in 10^{-3} norm. *NaOH*. 4. Tetramethyltetrazen in 10^{-1} norm. *HCl*.

Struktur **XXI** den ausschlaggebenden Beitrag zum Grundzustand des Ions leistet. Die Rotverschiebung der Azobande ergibt sich aus der gegenüber den Grenzformeln **VI** stärkeren Beteiligung der polaren Strukturen **XXII** am angeregten Zustand des Ions und der dadurch bedingten Energieerniedrigung dieses Zustandes. Die zweite Absorptionsbande wird wie im Fall des Azomethankations stark erhöht.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt das Tetramethyltetrazen. Analog wie bei der untersalpetrigen Säure wird hier die längstwellige Bande gegenüber dem Azomethan um 7000 cm^{-1} gegen kurze Wellen verschoben und beide Banden werden stark erhöht. In saurer Lösung erfährt schließlich das Spektrum eine weitere Verschiebung nach kurzen Wellen um etwa 4500 cm^{-1} und liegt bereits im äußersten Ultraviolett. Die Dimethylaminogruppe wirkt also ebensowenig wie die *OH*-Gruppe in der untersalpetrigen Säure als „Auxochrom" im üblichen Sinne, wenn man die Azogruppe als „Chromophor" des Moleküls auffaßt.

In dem mesomeren System

$$(H_3C)_2\ddot{N}-\ddot{N}=\ddot{N}-\ddot{N}(CH_3)_2 \longleftrightarrow$$

XXIII

$$\longleftrightarrow \left[(H_3C)_2\overset{(+)}{N}=\ddot{N}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{(-)}{\ddot{N}}}-\ddot{N}(CH_3)_2 \longleftrightarrow (H_3C)_2\ddot{N}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{(-)}{\ddot{N}}}-\ddot{N}=\overset{(+)}{N}(CH_3)_2\right]$$

XXIV

ist demnach der Beteiligungsgrad der Grenzformel **XXIII** auch für den Grundzustand nicht mehr allein ausschlaggebend, und die Resonanz mit den polaren Strukturen führt offenbar in gleicher Weise zu einer Ultraviolettverschiebung des Spektrums infolge Erniedrigung des Grundzustandes gegenüber dem Azomethan, wie dies etwa bei der Carboxylgruppe gegenüber der Ketogruppe oder bei der Nitrogruppe gegenüber der Nitrosogruppe der Fall ist[1]). Der starke Einfluß der freien Elektronenpaare an den eingeführten Dimethylaminogruppen kommt in der auch hier beobachteten weiteren Ultraviolettverschiebung der längstwelligen Bande zum Ausdruck, wenn man eines dieser Elektronenpaare durch ein angelagertes Proton festlegt. Man sollte erwarten, daß im zweiwertigen Kation mit zwei Ammoniumgruppen die Absorption erneut gegen Rot rückt, weil in diesem Fall wieder wie beim Azomethan die „Azogruppierung" als alleinige starre

---

[1]) Vgl. III.

Grenzformel des Grundzustandes betrachtet werden kann. Leider ist die erste Dissoziationskonstante des zweiwertigen Kations so groß, daß es nur in sehr starken Mineralsäuren existenzfähig ist, in welchen aber rasche Zersetzung des Ions eintritt. In 70%iger $HClO_4$ oder konzentrierter H_2SO_4 löst sich Tetramethyltetrazen tatsächlich mit gelber Farbe, woraus man auf eine Absorption ähnlich der des Azomethans schließen kann, die Lösung entfärbt sich jedoch innerhalb weniger Sekunden unter N_2-Entwicklung.

Diazoverbindungen.

Auch bei Diazoverbindungen tritt eine der „Azobande" analoge langwellige Absorptionsbande auf, deren Maximum bei dem einfachsten Vertreter der Diazoverbindungen, dem Diazomethan, bereits im Sichtbaren liegt ($24000\ cm^{-1}$) gegenüber dem Maximum der Azobande also um etwa $5000\ cm^{-1}$ gegen lange Wellen verschoben ist (vgl. Abb. 7)[1]. Die Lage der zweiten kurzwelligen, im Gegensatz zum Azomethan sehr intensiven Bande konnte nicht mehr erfaßt werden. Für das Diazomethan lassen sich folgende Grenzformeln aufstellen:

$$\underset{\textbf{I}}{H_2\overset{(-)}{\ddot{C}}-\overset{(+)}{N}\equiv\ddot{N}} \longleftrightarrow \underset{\textbf{II}}{H_2C=\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{\underset{..}{\ddot{N}}}} \longleftrightarrow \underset{\textbf{III}}{H_2\overset{(-)}{\ddot{C}}-\ddot{N}=\overset{(+)}{\ddot{N}}} \longleftrightarrow \underset{\textbf{IV}}{H_2\overset{(+)}{C}-\ddot{N}=\overset{(-)}{\underset{..}{\ddot{N}}}}.$$

Die Strukturen **III** und **IV** besitzen eine Bindung weniger als **I** und **II**, sie sind deshalb energetisch ungünstig und leisten zum Grundzustand und vermutlich auch zum ersten angeregten Zustand keinen nennenswerten Beitrag. Dagegen müssen die Strukturen **I** und **II** am Grundzustand in vergleichbarem Maße beteiligt sein, da sonst die Verbindung ein wesentlich höheres Dipolmoment besitzen müßte als tatsächlich beobachtet wurde[2]. Dieser Schluß wird auch durch die gemessenen Atomabstände bestätigt[3]. Der gemeinsame Ursprung von Grund- und erstem Anregungszustand infolge verschiedenartiger Überlagerung der beiden Grenzstrukturen I und II dürfte auch hier der Grund für die leichte Anregbarkeit sein. Die hohe Intensität der

[1]) Diese beträchtliche Rotverschiebung beruht nicht allein auf einem Lösungsmitteleffekt, denn auch die Methanollösung von Diazomethan ist kräftig gelb. Wegen ihrer größeren Zersetzlichkeit wurde aber vorgezogen, die ätherische Lösung für die Aufnahme des Spektrums zu verwenden. [2]) N. V. Sidgwick, W. Thomas und L. E. Sulton, J. chem. Soc. London **1933**, 406. [3]) H. Boersch, Mh. Chem. **65** (1935) 31.

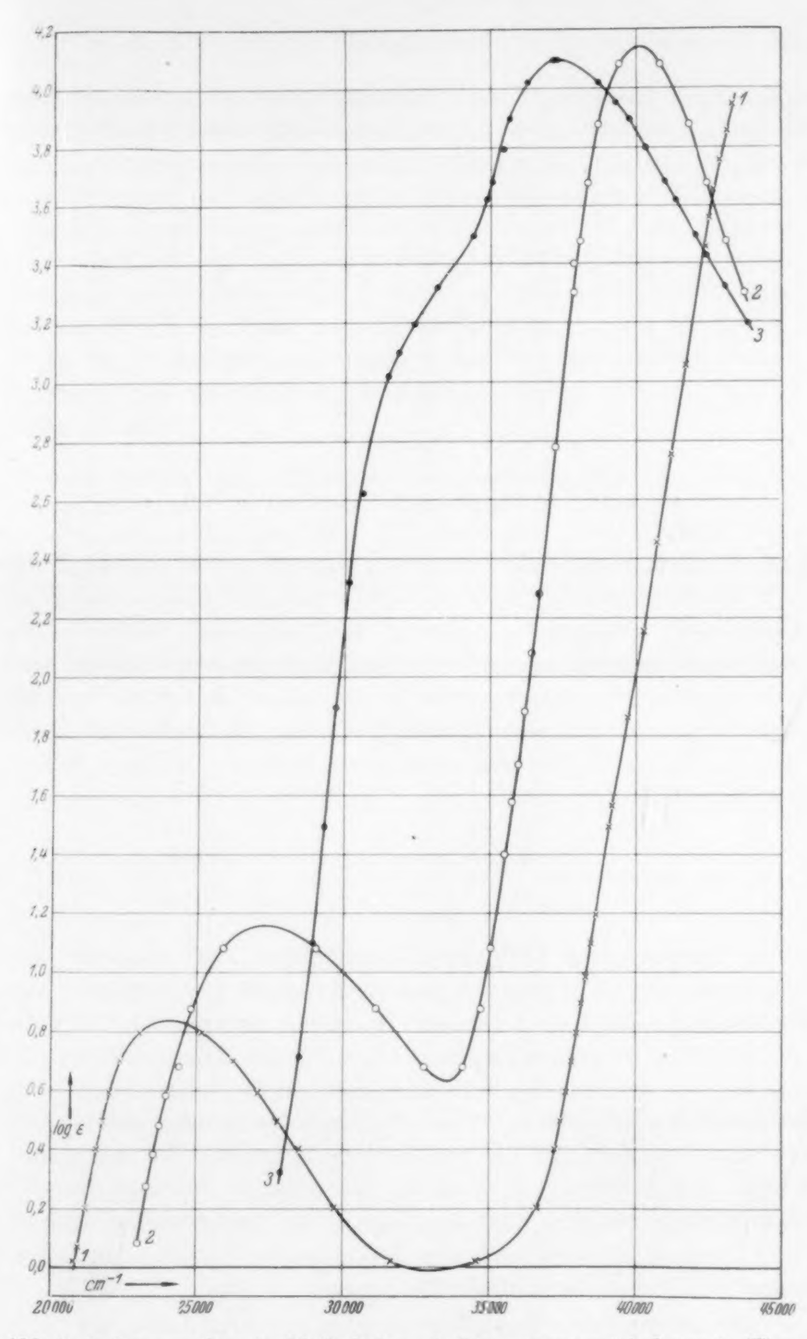


Abb. 7. 1. Diazomethan in Diäthyläther. 2. Diazoessigsäureäthylester in Wasser. 3. Diazosulfanilsäure in Wasser.

kurzwelligen Bande legt die Vermutung nahe, daß an den höheren Anregungszuständen auch die Grenzformeln **III** und **IV** beteiligt sind.

Im Diazoessigester gehört auch die Carboxylgruppe zu dem gemeinsamen p-Elektronensystem des Moleküls:

$$\underset{\mathbf{V}}{N \equiv \overset{(+)}{N} - \overset{(-)}{C_H} - C\!\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\diagup O: \\ \diagdown OC_2H_5 \end{smallmatrix}} \longleftrightarrow \underset{\mathbf{VI}}{\overset{(-)}{N} = \overset{(+)}{N} = C_H - C\!\begin{smallmatrix} \diagup\!\!\diagup O: \\ \diagdown OC_2H_5 \end{smallmatrix}} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \underset{\mathbf{VII}}{N \equiv \overset{(+)}{N} - C_H = C\!\begin{smallmatrix} \diagup \overset{(-)}{O}: \\ \diagdown OC_2H_5 \end{smallmatrix}}.$$

Auch in diesem Fall führt die Resonanz mit der Grenzformel **VII** nicht zu einer Rot- sondern zu einer Ultraviolettverschiebung der „Diazobande", während umgekehrt die kurzwellige Bande in das leicht zugängliche Spektralgebiet rückt. Noch wesentlich stärker wird diese Ultraviolettverschiebung der längstwelligen Bande bei aromatischen Diazoverbindungen, während gleichzeitig die Bande stark erhöht wird (vgl. Abb. 7). In dem mesomeren System z. B. des Benzoldiazoniumkations

$$\underset{\mathbf{VIII}}{C_6H_5 - \overset{(+)}{N} \equiv N} \longleftrightarrow \underset{\mathbf{IX}}{{}^{(+)}C_6H_5 = \overset{(+)}{N} = \overset{(-)}{N}}$$

ist die Grenzstruktur $\overline{\mathbf{VIII}}$ wegen der größeren Zahl unpolarer Bindungen energetisch begünstigt und wird deshalb hauptsächlich zum Grundzustand des Ions beitragen. Hierdurch unterscheidet sich das Ion von dem mesomeren System **I** $\longleftrightarrow$ **II** des Diazomethans, bei welchem, wie erwähnt, beide Grenzformeln an den beiden stationären Zuständen des Moleküls in vergleichbarem Maße beteiligt sein müssen. Man kann darauf auch die beobachtete Erhöhung der Anregungsenergie zurückführen, ein Versuch zur näheren Deutung der Zusammenhänge zwischen Beteiligungsgrad der verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen und den beobachteten Spektren bedarf in diesem Fall jedenfalls weiterer Messungen.

Alle untersuchten Substanzen wurden vor ihrer Aufnahme durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. wiederholte Destillation sorgfältig

gereinigt. An selteneren Präparaten wurden hergestellt: *p,p'*-Bis-Dimethylamino-azobenzol nach FISCHER und WACKER[1]), *p,p'*-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol nach HANTZSCH und LEHMANN[2]), Tetramethyltetrazen nach E. FISCHER[3]), Azodicarbonsaures Kalium nach THIELE[4]), Diazomethan nach ARNDT und AMENDE[5]); die gewonnene ätherische Diazomethanlösung wurde unter Durchleiten von trocknem Stickstoff am Rückflußkühler erwärmt und das übergetriebene Diazomethan in reinem Äther aufgefangen. Zur Aufnahme der Spektren diente der große Quarzspektrograph von FUESS, als Lichtquelle die H_2-Lampe bzw. eine Wolframpunktlampe, als Verfahren die POOLsche Sektormethode[6]).

[1]) O. FISCHER und L. WACKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 2612.
[2]) A. HANTZSCH und M. LEHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 905.
[3]) E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **199** (1879) 319. [4]) J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. **271** (1892) 127. [5]) F. ARNDT und J. AMENDE, Z. angew. Ch. **43** (1930) 444. [6]) H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. Elektrochem. **42** (1936) 628.

Tübingen, Physikalisch-Chemische Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

Über die Wirkung von Substituenten an olefinischen Kohlenstoffatomen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen.

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. 5.)

Von

Eduard Hertel und **Kurt Alfred Hoffmann**[1].

(Mit 18 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 41.)

1. Die hohen Werte für die Dipolmomente von Benzalmalonitril 5·4 *D*, *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril 8·4 *D*, Cinnamalmalonitril 5·6 *D*, *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril 9·35 *D* lassen darauf schließen, daß die Substituenten eine starke Veränderung in der elektrostatischen Ladungsverteilung innerhalb der Vinylen- und Divinylengruppe hervorrufen. Die durch die Deformation hervorgerufene Polarität der Divinylengruppe erreicht in *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril den Wert von 4 *D*.

2. Die Basizität substituierter *p*-Dimethylamino-benzal- und *p*-Dimethyl-amino-cinnamalderivate läßt erkennen, daß sich die induktive Wirkung *β*- bzw. *δ*-ständiger Substituenten durch das Doppelbindungssystem fortpflanzt und durch den Phenylkern auf die Aminogruppe überträgt. Während das *p'*-Nitro-*p*-dimethyl-aminostilben eine Base von der Stärke des *p*-Dimethylanilins ist, ist das *p*-Dimethyl-amino-benzalmalonitril eine extrem schwache Base — schwächer als *p*-Cyan-dimethylanilin und *p*-Nitrodimethylanilin.

3. Die induktive Wirkung zweier endständiger Cyangruppen durch die Butadiengruppe auf die Dimethylaminogruppe ist wesentlich schwächer als ihre Wirkung durch die Äthylengruppe.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Addition von Methyljodid an die Dimethylaminoderivate der Benzal- und Cinnamalkörper ändern sich symbath mit der Basizität der betreffenden Stoffe. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist innerhalb der Grenzen der vorliegenden Untersuchung nahezu eine lineare Funktion des die Basizität „charakterisierenden p_H-Wertes".

5. Die Diskussion der Absorptionsspektren von Derivaten, die die Vinylengruppe und die Divinylengruppe als Chromophore erhalten, ergibt, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen der Polarität, der Konduktivität und der Lage des Absorptionsgebietes der chromophoren Gruppe besteht. Die Lage des Absorptionsgebietes *β*-substituierter Styrolderivate ist praktisch unabhängig vom Wechsel der Substituenten, führt man hingegen in para-Stellung eine Dimethylaminogruppe ein, so wird der Chromophor „empfindlich" gegenüber der Einwirkung *β*-ständiger Substituenten. Die Divinylengruppe zeigt auch das Vorhandensein einer para-

[1]) D 86.

ständigen Dimethylaminogruppe eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber δ-ständigen Substituenten.

6. Die Divinylengruppe erweist sich als ein einheitlicher tetraatomarer Chromophor, der ebenso wie die biatomare Vinylengruppe mit der polyatomaren Phenylgruppe nicht zu einem einheitlichen Chromophor verschmilzt.

7. Durch die Absorption von Licht seitens der Vinylengruppe wird deren induktive Wirksamkeit nicht wesentlich geändert.

8. Die Wirkung des Lösungsmittels auf die Lage des für die Divinylengruppe charakteristischen Absorptionsgebietes wird weniger der Wirkung des Lösungsmittels als Dielektrikum, als vielmehr der Wirkung von Nebenvalenzkräften, die von den Lösungsmittelmolekülen ausgehen, zuzuschreiben sein.

E. Hertel und H. Lührmann[1]) haben gezeigt, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen, die mit endständigen Phenylkernen verbunden sind (Stilben und Diphenylbutadien), durch para-ständige Substituenten charakteristische Änderungen erleiden, die in einer Verschiebung der Absorptionsgebiete und einer Verlagerung in der elektrostatischen Ladungsverteilung ihren Ausdruck finden. Trotz der erheblichen chromolatorischen und elektrolatorischen Wirkung, die eine para'-ständige Nitrogruppe in *p*-Dimethylaminostilben und im para-Dimethylaminodiphenylbutadien hervorruft, war die durch die para'-ständige Nitrogruppe bewirkte Änderung der Reaktionsfähigkeit der para-ständigen Dimethylaminogruppe außerordentlich gering.

Es war nun von Interesse, zu ermitteln, in welcher Weise Substituenten, die an einem Kohlenstoffatom der Vinylen- bzw. Divinylengruppe selbst eingeführt wurden, auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Gruppe einwirkten. Insbesondere war zu prüfen, ob zwischen der Verschiebung der elektrostatischen Ladungsverteilung und der Verschiebung der Absorptionsgebiete ein einfacher Zusammenhang besteht und ob die Weiterleitung induktiver Wirkungen von Substituenten bei Substitution an olefinischen Kohlenstoffatomen größer ist als bei Substitution an aromatischen Kohlenstoffatomen.

Für die Theorie der olefinischen Doppelbindungen und der konjugierten Doppelbindung ist es von größter Wichtigkeit, Kenntnis darüber zu gewinnen, ob die Fähigkeit zur Weiterleitung induktiver Wirkungen (Konduktivität), die Fähigkeit, das Absorptionsspektrum zu ändern (Chromovariabilität), und die Fähigkeit, eine Änderung in der Verteilung der elektrostatischen Ladungen zu erleiden (Elektro-

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 261.

variabilität) in so engem Zusammenhang miteinander stehen, daß die Wirkung von Substituenten symbath gehende Änderungen der genannten Eigenschaften zur Folge haben, unabhängig von Art und Stellung der Substituenten.

Es wäre ja naheliegend, anzunehmen, daß die Wirkung eines Substituenten, ob sie nun direkt auf ein Kohlenstoffatom der ungesättigten Gruppe oder indirekt über einen Phenylkern erfolgt, zunächst darin bestände, die Beanspruchung der Valenzelektronen zu ändern, und daß die Änderung der Konduktivität, der elektrostatischen Ladungsverteilung und die Lage der Absorptionsgebiete nur eine Folge der Veränderung in der Beanspruchung der Valenzelektronen sei. In diesem Falle wäre ein Symbathgehen der Änderungen der genannten Eigenschaften zu erwarten.

Demgegenüber besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch Substituenten in den chromophoren Gruppen Störungen hervorgerufen werden, die sich nach Stellung und Art des Substituenten ganz verschieden auf die genannten Eigenschaften der chromophoren Gruppen auswirken.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten auf Grund exakter Messungen experimentell zu entscheiden, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgangspunkt vom Stilben bzw. Diphenylbutadien. Zur Prüfung der konduktiven Eigenschaften der ungesättigten Gruppen wurde in der para-Stellung eines Benzolkernes eine Dimethylaminogruppe eingeführt, deren Basizität nach dem Verfahren von E. Hertel und J. Dressel[1]) gemessen wurde und deren Reaktionsfähigkeit durch das elektrometrische Verfolgen des Reaktionsverlaufes der Anlagerung von Jodmethyl in Aceton ermittelt wurde. Zur elektrometrischen Titration wurde eine automatisch arbeitende Apparatur entwickelt, die in einer späteren Arbeit ausführlich beschrieben wird. Als Variatoren wurden die Cyangruppen und die Nitrogruppen verwandt. Sie wurden teilweise an Stelle des zweiten Benzolkernes, teilweise an Stelle des endständigen Wasserstoffatoms, endlich auch an Stelle des Wasserstoffatoms und des Benzolkernes eingeführt.

Über die elektrische Ladungsverteilung gab die Messung der Dipolmomente Auskunft: Die Dipolmomente wurden mit Hilfe einer

[1]) E. Hertel und J. Dressel, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 178.

Apparatur ermittelt, die nach dem Schwingungs-Überlagerungsprinzip arbeitete.

Die Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung mit dem großen Spektrographen für Chemiker von Zeiß gemessen. In einigen Fällen wurde das Lösungsmittel variiert. Die Ultraviolettspektren wurden mit Wolframfunken, Cornuprisma auf Agfa-Normalplatten aufgenommen, die Spektren im Sichtbaren mit Wolframpunktlichtlampe auf Agfa-Isochromplatten. Die Eichspektren wurden mit Hilfe des rotierenden Sektors aufgenommen, die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Spektrenprojektors von Zeiß.

1. Wirkung von Substituenten auf die elektrische Ladungsverteilung innerhalb ungesättigter Gruppen.

Stilben hat das Dipolmoment Null, sein Molekül ist also elektrosymmetrisch. Dimethylaminostilben hat das Dipolmoment 2·45 *D*, das um 0·8 *D* größer ist als das Dipolmoment des Dimethylanilins. Da die Reaktionsfähigkeit des Dimethylaminostilbens größenordnungsmäßig gleich der des Dimethylanilins ist, schlossen E. Hertel und H. Lührmann, daß die das größere Dipolmoment bedingende Änderung der elektrostatischen Ladungsverteilung in der Vinylengruppe zu suchen sei, die durch den para-ständigen Substituenten polarisiert wird. Das Dipolmoment des Malonitrils $H_2C\langle{}^{CN}_{CN}$ beträgt 3·5 *D*, das Dipolmoment des Benzalmalonitrils $\langle\quad\rangle CH=C(CN)_2$ 5·3 *D*. Das Inkrement von 1·8 *D* dürfte im wesentlichen auf eine Elektrodeformation der Vinylengruppe zurückzuführen sein. Das Dipolmoment des *p*-Dimethylamino-benzalmalonitrils $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CN)_2$ beträgt 8·4 *D*, das ist etwa 3 *D* mehr als sich durch vektorielle Addition ergeben würde.

Wie aus reaktionskinetischen Messungen hervorgeht, erleidet die Dimethylaminogruppe durch die beiden Cyangruppen eine große Verringerung ihrer Reaktionsfähigkeit. Daraus ist zu schließen, daß ihre Polarität vergrößert ist, jedoch kann diese Veränderung nur einen Teil des Dipolinkrementes ausmachen, der größere Anteil des Dipolinkrementes ist auf Deformation der Vinylengruppe zurückzuführen.

Noch stärker sind die Effekte beim Cinnamalmalonitril $C_6H_5\cdot CH=CH-CH=C(CN)_2$ (5·6 *D*) und *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$ (9·4 *D*).

Zieht man noch in Betracht, daß die Reaktionsfähigkeit des *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitrils sich zu der des Dimethylaminostilbens verhält wie 1:50, daß also die Deformation, die die Dimethylaminogruppe im *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril erfährt, nicht sehr erheblich ist, so ergibt sich der Schluß, daß der auf die Divinylengruppe entfallende Anteil des Dipolmomentes etwa 3·4 *D* betragen muß.

Für das *p*-Nitrobenzalmalonitril wurde das Dipolmoment 3·6 *D* und für das para-Nitrocinnamalmalonitril das Dipolmoment 4·85 *D* gefunden. Da die Momente der Nitrogruppe und die Resultante der Momente der beiden Cyangruppen praktisch gleich und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Vinylengruppe entgegengerichtet sind, dürften sie sich in bezug auf die elektrostatische Ladungsverteilung der Vinylengruppe weitgehend kompensieren, und die gefundenen Dipolmomente stellen die Resultante der Gruppenmomente der Nitrogruppe und des Malonitrils dar. Der vektoriellen Addition ist der Winkel zugrunde zu legen, den die para-Richtung des Nitrobenzolkernes mit der Achse der Vinylengruppe bildet.

2. Die Basizität der para-ständigen Dimethylaminogruppe in substituierten Benzal- und Cinnamalderivaten.

Die Basizität des *p*-Dimethylaminostilbens und des *p*-Dimethylaminodiphenylbutadiens unterscheidet sich nicht größenordnungsmäßig von der des *p*-Dimethylanilins. Die induktive Wirkung eines para-ständigen Styryl- oder Byrylrestes ist also sehr gering. Wie E. Hertel und H. Lührmann gezeigt haben, wird daran auch wenig geändert, wenn im Styryl bzw. Byryl eine para-ständige Nitrogruppe eingeführt wird. Daraus geht hervor, daß die an sich sehr starke induktive Wirkung der Nitrogruppe durch das Kohlenstoffsystem des Stilbens und des Diphenylbutadiens, trotzdem sie sich in den olefinischen Gruppen erheblich auswirkt, nicht im größeren Maß von der einen para-Stellung bis zur gegenüberliegenden durchsetzen kann. Ganz anders liegen die Verhältnisse hingegen, wenn Substituenten wie CN oder NO_2 am letzten Kohlenstoffatom der olefinischen Kette eingeführt werden. Zur Charakterisierung der Basizität eines Stoffes geben wir:

1. den Verlauf der Titrationskurve der elektrometrischen Titration des betreffenden Körpers in Eisessiglösung mit Überchlorsäure in Eisessig unter Verwendung einer Chloranilelektrode an (Abb. 1);

2. den p_H-Wert, den die 0·05 norm. Eisessiglösung des betreffenden Körpers bei Zugabe der Hälfte der äquivalenten Menge Überchlorsäure annimmt. Der so bestimmte p_H-Wert dient uns als Maß zur Charakterisierung der Basizität des betreffenden Körpers. Wir nennen ihn im folgenden den „charakterisierenden p_H-Wert".

Während nun das p-Dimethylaminostilben unter den genannten Bedingungen den p_H-Wert 6·7 aufweist, nimmt das p-Dimethylaminocyanstilben den Wert 4·7 an und das p-Dimethylamino-benzalmalonitril den p_H-Wert 2·5.

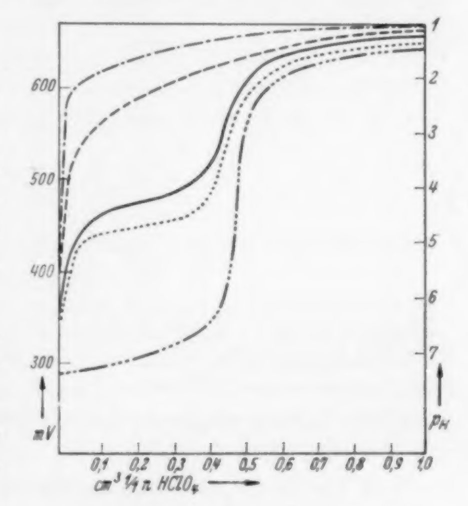


Abb. 1. Potentiometrische Titration der Basen in Eisessig.

—·— CH_3COOH

- - - $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN)_2$

—— $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CH{=}C(CN)_2$

······ $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN){-}C_6H_5$

······ $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2$

—··· $(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$

Ersetzt man den Benzolkern des p-Dimethylaminostilbens durch die Nitrogruppe, so ergibt sich der p_H-Wert 4·7. Die induktive Wirkung der β-ständigen Substituenten pflanzt sich also durch die Vinylengruppe in hohem Maße fort im Gegensatz zu der Fortpflanzung der induktiven Wirkung para'-ständiger Substituenten. Schwächer ist die Wirkung δ-ständiger Substituenten in den Butadienderivaten. Jedoch ist sie auch hier wesentlich stärker als bei para'-ständiger Substitution. Während der p_H-Wert des para-Dimethylamino-benzalmalonitrils 2·5 beträgt, ist er beim para-Dimethylamino-cinnamalmalonitril 4·2. Trotzdem also die endständigen Substituenten in der Divinylengruppe eine starke Änderung der elektrostatischen Ladungsverteilung hervorrufen, ist ihre induktive Wirkung auf die para-ständigen Dimethylaminogruppen geringer als im para-Dimethylamino-benzalmalonitril.

3. Die Reaktionsfähigkeit der para-ständigen Dimethylaminogruppe in Benzal- und Cinnamalderivaten.

Zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe in substituierten Benzal- und Cinnamalderivaten wurden die betreffenden Körper in Gemeinschaft mit Methyljodid in sorgfältig

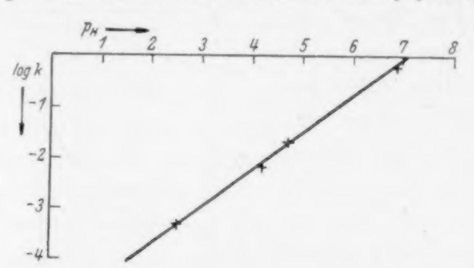


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Basizität. Abszisse: der „charakteristische p_H-Wert" der Basen 1, 2, 3, 4 in Eisessig. Ordinate: log k für die Jodmethylierung der Basen in Aceton. 1. p-Dimethylamino-stilben. 2. p-Dimethylamino-benzalbenzylcyanid und p-Dimethylamino-benzalnitromethan. 3. p-Dimethylamino-cinnamalmalonitril. 4. p-Dimethylamino-benzalmalonitril.

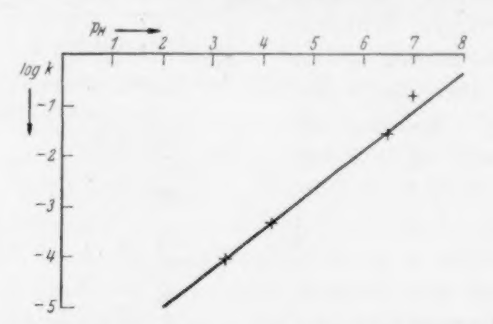


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Basizität. Abszisse: der „charakteristische p_H-Wert" der Basen 1, 2, 3 in Eisessig. Ordinate: log k für die Addition von Trinitroanisol an die Basen. 1. Dimethylanilin. 2. p-Bromdimethylanilin. 3. p-Cyandimethylanilin. 4. p-Nitrodimethylanilin.

gereinigtem Aceton gelöst und in gleiche Teile zu je 10 cm³ geteilt und in gut schließende Stöpselflaschen bzw. Bombenrohre eingebracht. Die Versuche ergaben, daß die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe gegenüber Methyljodid symbath mit ihrer Basizität geht. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist nahezu eine lineare Funktion des „charakterisierenden p_H-Wertes" (Abb. 2). Dieser Zusammenhang zwischen Basizität und Reaktionsvermögen

scheint allgemeiner Natur zu sein. Trägt man die von E. Hertel und J. Dressel (loc. cit.) gefundenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten substituierter Dimethylanilinderivate mit Trinitroanisol und die analog charakterisierten Basizitäten in ein $\log k - p_H$-Diagramm ein, so erhält man ebenfalls eine nahezu gerade Linie, wie Abb. 3 zeigt: Diagramme wie Abb. 2 und 3 erweisen sich als nützlich für die Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Interpolation in solchen Fällen, in denen die Basizität gemessen werden kann, der Reaktionsablauf hingegen nicht messend zu verfolgen ist und umgekehrt.

4. Die Absorptionsspektren von Körpern mit Vinylen- und Divinylengruppen.

R. Wizinger gelangte auf Grund umfassender Vergleiche an farbigen Körpern zu der Auffassung, daß die Farbigkeit nicht-ionoider Verbindungen mit chromophoren Gruppen im Zusammenhang stehen mit der elektrischen Ladungsverteilung innerhalb dieser Gruppen. Er glaubte, einen Zusammenhang gefunden zu haben zwischen der Größe der elektrostatischen Gegensätze innerhalb des Moleküls eines farbigen Körpers und der Tiefe seiner Farbe. Vergrößerung des elektrischen Gegensatzes innerhalb eines farbigen Moleküls soll mit einer Verschiebung der Lichtabsorption nach Rot, begleitet von einer Verstärkung der Lichtabsorption, verbunden sein. R. Wizinger kommt zu seinen Auffassungen auf empirischen Weg unter Verzicht auf eine theoretische Begründung oder Deutung im Sinne der modernen Physik. Den von ihm aufgestellten Regeln schreibt er selbst nur die Bedeutung von Erfahrungssätzen zu, deren Wert er vor allem in ihrer Brauchbarkeit als heuristisches Prinzip erblickt. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet, schien es uns nicht einleuchtend zu sein, daß ein direkter oder ursächlicher Zusammenhang zwischen der Polarität einer chromophoren Gruppe und der Lage ihres Absorptionsgebietes bestehen sollte. Auch die Erfahrung, die in der bisherigen Literatur niedergelegt worden ist, schien uns nicht unbedingt für die Richtigkeit der Winzingerschen Auffassung zu sprechen. Wir hielten es deshalb für angezeigt, durch eine systematische Untersuchung an einer Körperklasse, in der verhältnismäßig einfache und gut übersehbare Verhältnisse zu erwarten waren, das Problem von Grund auf zu prüfen.

Wir wählten als chromophore Gruppen die Vinylen- und die Divinylengruppe, weil es präparativ möglich ist, an diesen Gruppen auf breiter Basis zu variieren und weil diese Gruppen gegenüber Reagenzien wie organische Lösungsmittel verschiedenster Art, Säuren, Basen und Methyljodid völlig indifferent sind. Außerdem lagen hier-

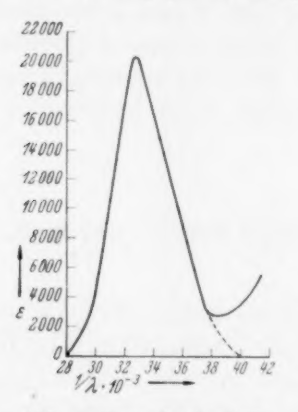


Abb. 4. Benzalmalonitril.

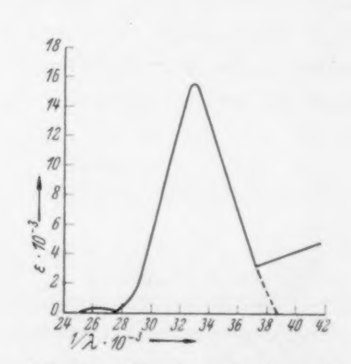


Abb. 5. *p*-Nitrobenzalmalonitril.

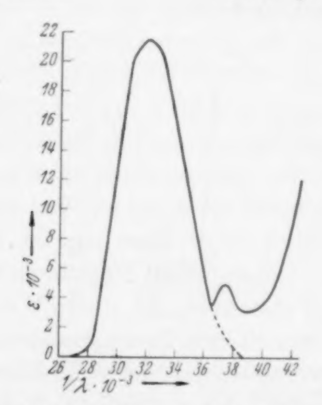


Abb. 6. *p*-Nitrostyrol bzw. Benzalnitromethan.

über in der Arbeit von E. Hertel und H. Lührmann schon einige physikalisch-chemische Erfahrungen vor. Als Ausgangssystem für unsere Untersuchungen wählten wir das Stilben und das Diphenylbutadien. Beide Stoffe haben das Dipolmoment Null, ihre Moleküle sind also elektrosymmetrisch gebaut. In ihnen sind die Vinylen- bzw. Divinylengruppen unpolar. Ersetzt man das Wasserstoffatom und den Phenylkern an einem Kohlenstoffatom der Vinylengruppe des

Stilbens durch zwei Cyangruppen, so erhält man Benzalmalonitril, einen Körper, dessen Dipolmoment 5·4 D und damit um 1·6 D größer ist als das Dipolmoment des Malonitrils (3·8 D). Durch die Einführung der beiden Cyangruppen ist die Vinylengruppe also stark polarisiert worden. Trotzdem hat sich der langwellige Teil des Absorptionsspektrums, insbesondere das erste Absorptionsgebiet, kaum geändert (Abb. 4). Führt man nun in die para-Stellung eine Nitrogruppe ein, durch deren induktive Wirkung der elektrostatische Gegensatz innerhalb der Vinylengruppe zumindest teilweise kompensiert wird, so wird das Absorptionsspektrum hinsichtlich der Lage des ersten Absorptionsgebietes überhaupt nicht, hinsichtlich der Stärke der Absorption nur wenig geändert (Abb. 5). Ersetzt man einen Phenylkern des Stilbens durch die Nitrogruppe, so hat das auf das erste Absorptionsgebiet ebenfalls keinen Einfluß (Abb. 6). Endlich zeigt sich, daß auch der Ersatz eines Wasserstoffatoms an der Vinylengruppe des Stilbens durch die Cyangruppe keinen Einfluß auf das erste Absorptionsgebiet hat (Abb. 7). Ersetzt man hingegen das Wasserstoffatom durch einen zweiten Phenylkern, so ergibt sich eine Rotverschiebung und Verstärkung des ersten Absorptionsgebietes (Abb. 8).

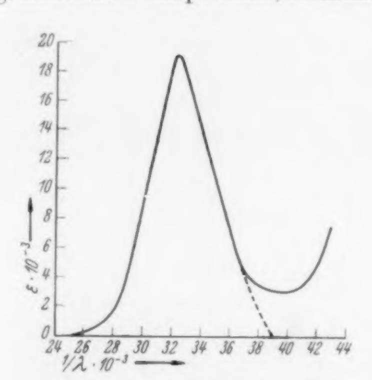


Abb. 7. p-Phenylzimtsäurenitril bzw. Benzalbenzylcyanid.

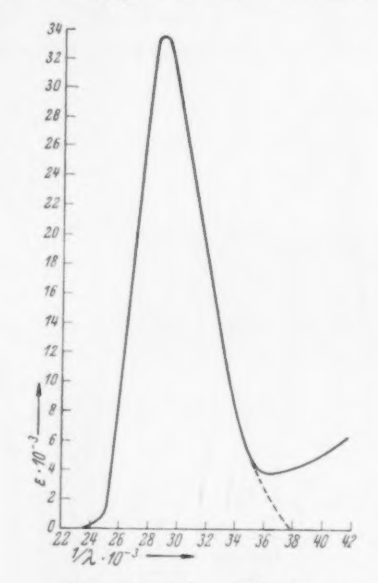


Abb. 8. Triphenyläthylen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Divinylengruppe. Der Ersatz eines endständigen Wasserstoffatoms durch die Cyan-

gruppe bewirkt eine Rotverschiebung um etwa 3500 cm^{-1} und ein erhebliches Zunehmen der Absorption (Abb. 9). Dagegen erweist sich die Einführung einer para-ständigen Nitrogruppe in das Cinnamalmalonitril wie bei dem entsprechenden Benzalderivat als wirkungslos auf die Lage des ersten Absorptionsgebietes (Abb. 10). Bemerkt sei noch, daß das erste Absorptionsgebiet des Cinnamalmalonitrils um 3000 cm^{-1} (Abb. 11) nach Rot gegen Diphenylbutadien verschoben ist.

Ganz andere Verhältnisse treffen wir an, wenn wir Derivate des *p*-Dimethylaminobenzals betrachten. Die Einführung einer β-ständigen Cyangruppe in *p*-Dimethylaminostilben verschiebt das erste Absorptionsgebiet um 4000 cm^{-1} nach Rot (Abb. 12). Der Ersatz des β-Phenylkernes durch die Nitrogruppe bewirkt eine Rotverschiebung um 7000 cm^{-1} (Abb. 13). *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril unterscheidet sich vom *p*-Dimethylaminostilben in bezug auf die Lage des ersten Absorptionsgebietes um 7000 cm^{-1} (Abb. 14). Wir ziehen daraus den Schluß, daß durch die Einführung einer para-ständigen Dimethylaminogruppe die chromophore Vinylengruppe empfindlich geworden

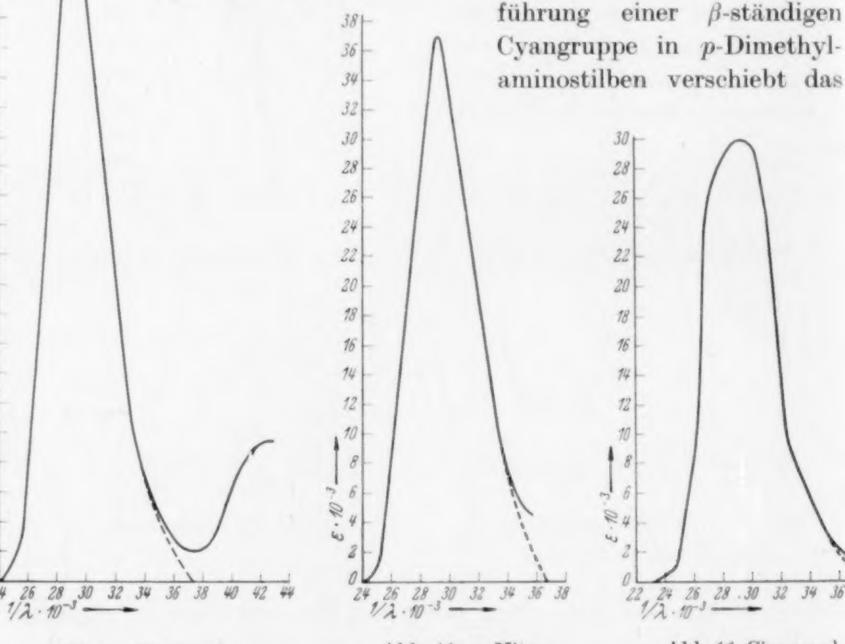


Abb. 9. Cinnamalbenzylcyanid.

Abb. 10. *p*-Nitrocinnamalmalonitril.

Abb. 11. Cinnamalmalonitril.

Tabelle 1.

Absorbens	Absorptionsgebiet V_1			
	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$
$C_6H_5-CH=C(CN)_2$	327	204	102	20
$C_6H_5-CH=C(CN)(C_6H_5)$	324	191	106	23
$C_6H_5-CH=C(C_6H_5)_2$	290	336	204	22
$C_6H_5-CH=CH(NO_2)$	321	215	118	23
$C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)_2$	294	300	188	32
$C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)(C_6H_5)$	287	468	232	17
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CN)_2$	236	344	122	14
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$	201	418	152	10
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CN)(C_6H_5)$	262	311	128	11
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)(C_6H_5)$	241	346	164	19
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH(NO_2)$	235	307	134	16
$O_2N-C_6H_4-CH=C(CN)_2$	329	157	76	22
$O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$	290	370	188	20

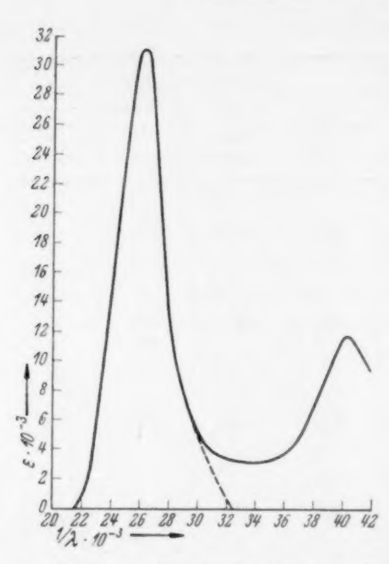


Abb. 12. *p*-Dimethylamino-benzal-benzylcyanid.

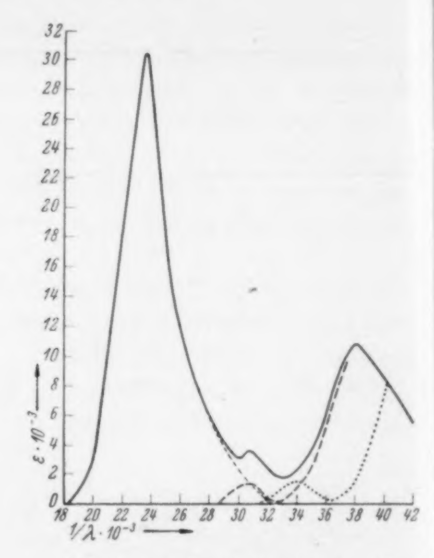


Abb. 13. *p*-Dimethylamino-benzal-nitromethan.

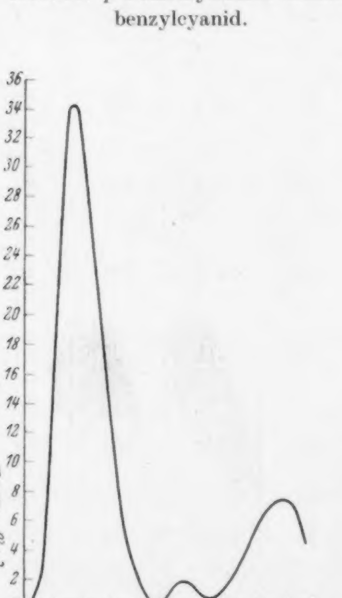


Abb. 14. *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril.

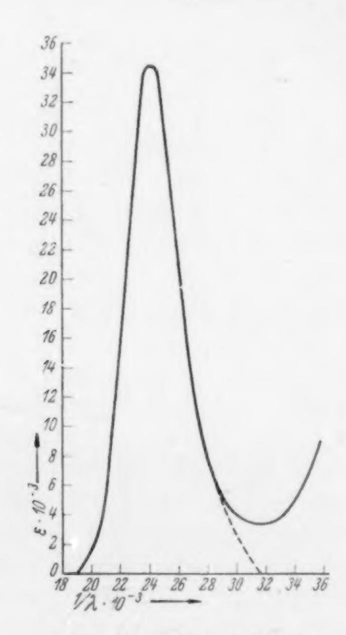


Abb. 15. *p*-Dimethylamino-cinnamalbenzylcyanid.

ist für Veränderungen am β-ständigen Kohlenstoffatom. Auch hier zeigt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen Farbtiefe und Polarität. Das erste Absorptionsgebiet des p-Dimethylamino-benzalmalonitrils, wie des p-Dimethylamino-p'-nitrostilbens liegen an der gleichen Stelle (23500 cm^{-1}). Die Polarität der Vinylengruppe ist infolge der direkten Einwirkung der beiden Cyangruppen jedoch wesentlich größer als im zweiten Körper, infolge des indirekten Wirkens der para-ständigen Nitrogruppe. Daß die Vinylengruppe sich in den beiden Körpern in einem ganz verschiedenen Zustand befinden muß, geht aus den reaktionskinetischen Messungen hervor. Beim Übergang von Dimethylaminostilben zum Dimethylamino-benzalmalonitril sinkt die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe auf den 1000. Teil herab. Beim Übergang zum p-Dimethylamino-p'-nitrostilben nur auf die Hälfte. Ganz analog liegen die Verhältnisse in einer entsprechenden Reihe, die von p-Dimethylamino-diphenylbutadien ausgeht. Einführung einer δ-ständigen Cyangruppe (Abb. 15) bewirkt eine Rotverschiebung um 3500 cm^{-1}, ein Übergang zum p-Dimethylamino-cinnamalmalonitril (Abb. 16) eine Rotverschiebung um 7000 cm^{-1}.

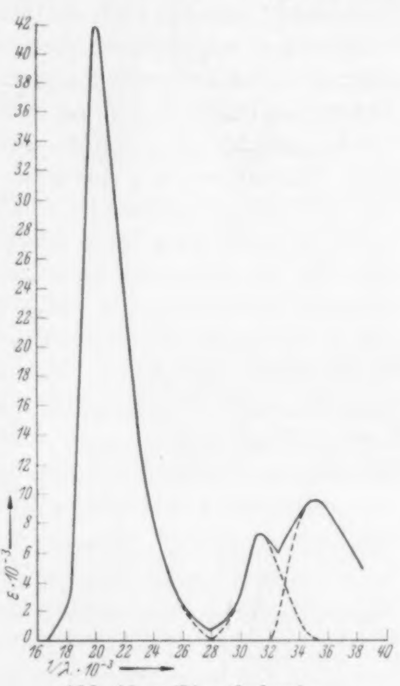


Abb. 16. p-Dimethylamino-cinnamalmalonitril.

5. Die Atomigkeit der Chromophore.

Erscheinungen wie die Umkehrung von Spektrallinien oder die Versuche Füchtbauers über die Wirkung der Resonanzstrahlen des Quecksilbers auf Quecksilberdampf beweisen die Existenz monoatomarer Chromophore, das Absorptionsspektrum der Halogene, das Auftreten von biatomaren Chromophoren. Die Tatsache, daß der Übergang von Vinylenderivaten zu Divinylenderivaten keine Ver-

anlassung zum Auftreten neuer Absorptionsgebiete gibt, führt zu dem Schluß, daß die aus 8 Atomen bestehende Divinylengruppe ein einheitlicher Chromophor ist, der — wenn man von der berechtigten Annahme ausgeht, daß die Wasserstoffatome am Absorptionsvorgang nicht direkt beteiligt sind, als tetraatomar angesprochen werden muß. Unter einem polyatomaren Chromophor verstehen wir einen Chromophor, der aus mehreren Atomen besteht, deren Elektronen an der Absorption beteiligt sind, ohne daß sich der Absorptionsvorgang auf ein bestimmtes Elektron an einem bestimmten Atom lokalisieren ließe. Wir müssen uns vorstellen, daß ein polyatomarer Chromophor ein in sich geschlossenes Gebilde ist, das durch Absorption eines Lichtquants in einen höher energetischen Zustand überführt wird, so daß das Energieniveau des ganzen Gebildes um den Betrag des absorbierten Lichtquants steigt. Es ist zu prüfen, ob die einfachen und kondensierten aromatischen Ringsysteme auch als polyatomare Chromophore aufzufassen sind und ob es Fälle gibt, in denen das ganze Molekül eines farbigen Körpers als einheitlicher Chromophor wirkt, so daß die Wirkung des absorbierten Lichtes in der Überführung des Moleküls in einen anderen mesomeren Zustand besteht.

Prinzipiell lassen sich wohl zwei Grenzfälle unterscheiden. Der eine liegt dann vor, wenn ein Valenzelektron, das nur einem Atom angehört oder als Bindungselektron zwischen zwei Atomen fungiert, allein für die Lichtabsorption verantwortlich zu machen ist. Hier würde es sich um streng lokalisierte Chromophore handeln. Der andere Grenzfall würde vorliegen, wenn das ganze Molekül an der Lichtabsorption beteiligt wäre. Auf Grund systematischer absorptionsspektroskopischer Untersuchungen an Benzolderivaten und Naphthalinderivaten ist E. Hertel zu der Auffassung gelangt, daß die aromatischen Ringsysteme polyatomare Chromophore sind. Was nun die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen angeht, so läßt sich sagen, daß die Vinylengruppe, die Divinylengruppe und die Phenylkerne als einheitliche, polyatomare Chromophore auftreten, daß jedoch die olefinischen Gruppen und die aromatischen Gruppen nicht zu einheitlichen Chromophore verschmelzen.

Die Absorptionsspektren lassen mehr oder weniger deutlich erkennen, daß die olefinischen und aromatischen Gruppen unabhängig voneinander Licht absorbieren. Die Absorptionsspektren lassen sich in mehrere Absorptionsgebiete zerlegen, die in besonders günstig gelagerten Fällen den

olefinischen einerseits und den aromatischen Chromophoren andererseits ganz eindeutig zugeordnet werden können. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel bietet das Absorptionsspektrum des *p*-Dimethylamino-benzalmalonitrils (Abb. 14). Hier hebt sich das der Vinylengruppe zuzuschreibende erste Absorptionsgebiet besonders ab von den beiden folgenden Absorptionsgebieten, die der Dimethylaminophenylgruppe zuzuschreiben sind. Letzterer Teil des Spektrums unterscheidet sich von dem Absorptionsspektrum des Dimethylanilins nur durch eine geringfügige Rotverschiebung.

6. Der Einfluß von Licht auf die induktive Wirkung der Vinylengruppe.

Um zu ermitteln, ob Licht, das von der chromophoren Vinylengruppe absorbiert wird, deren induktive Wirksamkeit verändert, wurde der Ablauf der Methylierung von *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril und *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan im Dunkeln und im Licht verglichen. Während im ersten Falle eine Zersetzung zu beobachten war, ergab sich im zweiten Falle kein Unterschied zwischen den Dunkel- und Lichtversuchen.

7. Die Wirkung des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum von *p*-Dimethylamino-Cinnamalmalonitril.

Die Absorptionsspektren von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril wurden in Alkohol, Aceton, Dioxan

Abb. 17. Absorptionsspektrum von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril in Alkohol, Aceton 1, in Dioxan 2, in Heptan 3.

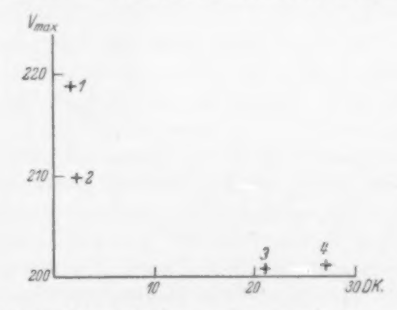


Abb. 18. Lage des Absorptionsmaximums von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril und Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel 1. Heptan, 2. Dioxan, 3. Alkohol, 4. Aceton.

und Heptan aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgezeichnet. Es zeigt sich, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Lage des für die Divinylengruppe charakteristischen Absorptionsgebietes besteht. Vermutlich sind die Unterschiede in der Lage des Absorptionsgebietes nicht so sehr auf die Wirkung des Lösungsmittels als Dielektrikum zurückzuführen, als vielmehr auf die Nebenvalenzkräfte, die von Lösungsmittelmolekülen ausgehen. Diese dürften bei dem Paraffin Heptan am geringsten sein, bei dem Sauerstoffatom des Dioxans sind sie schon größer, und bei den Sauerstoffatomen von Aceton und Alkohol sind sie noch größer (Abb. 17 und 18).

Tabelle 2.

Absorbens: $(CH_3)_2NC_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$.

Lösungsmittel	DK	Absorptionsgebiet V_1			
		$\nu_{max}\cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max}\cdot 10^{-2}$	$\int\varepsilon\cdot d\nu\cdot 10^{-6}$	$H\cdot 10^{-2}$
Aceton	21·0	201	418	152	10
Alkohol	27·0	201	418	152	10
Dioxan	2·2	210	379	134	11
Heptan	1·9	219	337	112	10

8. Beschreibung der Versuche zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zwischen Amin und Jodmethyl.

Der zeitliche Verlauf der untersuchten Reaktion zwischen Amin und Methyljodid wurde, wie bereits erwähnt, durch potentiometrische Titration der entstandenen Jodionen mit Silbernitrat festgehalten.

Da in allen Fällen das Reaktionsprodukt schwer löslich war und auskristallisierte, wurden die Proben direkt einzeln angesetzt, indem jedesmal je 5 cm³ der Lösung des Amins und der Lösung des Methyljodids in sorgfältig gereinigtem Aceton, in gut verschlossenen, 20 cm³ fassenden Fläschchen im Thermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten wurden. Bei einigen besonders schwer löslichen Stoffen erfolgte die Verfolgung der Reaktion, die in diesen Fällen außerordentlich langsam verlief, bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Lösungsmittels bereits überschritt. Um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern, wurden die einzelnen Proben in Glasbomben eingeschmolzen. Die Reinigung des Acetons erfolgte durch Destillation über Calciumoxyd, Natriumcarbonat und Tierkohle. Das auf diese Weise gereinigte Aceton wurde mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und das hierbei teilweise frei gewordene, in ionogener Form vorliegende Jod nach geringer Ansäuerung mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt und filtriert. Darauf wurde das Filtrat mit Natriumcarbonat

neutralisiert und nochmals durch Destillation gereinigt. Dieses Reinigungsverfahren hatte den Vorteil, daß eine Zersetzung des Methyljodids durch die im handelsgebräuchlichen Aceton vorhandenen Verunreinigungen vollkommen vermieden wurde.

Der Verlauf der Reaktionen wurde bei 35° und bei 55° C studiert. Die Zeitabstände zwischen den einzelnen Probeentnahmen richteten sich jeweils nach der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs.

Die Proben, die einer Belichtung unterworfen wurden, wurden in einer 25 cm³ fassenden Küvette aus Uviolglas angesetzt, in dem je 5 cm³ Aminlösung und Methyljodidlösung in diese pipetiert wurden.

Es wurden folgende Lösungen, die im Verlaufe der Versuche Verwendung fanden, hergestellt:

1. Eine $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, hergestellt aus kristallisiertem Silbernitrat, pro analysi. Der Faktor dieser Lösung wurde mit $^1/_{10}$ norm. Kaliumjodidlösung potentiometrisch bestimmt.

2. Eine $^3/_5$ norm. Methyljodidlösung in Aceton. Zur Einstellung der Methyljodidlösung wurde eine etwa normale *p*-Anisidinlösung in Aceton hergestellt. Es wurden zweimal je 25 cm³ Methyljodidlösung mit *p*-Anisidinlösung zu 100 cm³ aufgefüllt und je 5 cm³ nach verschiedenen Zeiten entnommen und potentiometrisch mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung titriert. Die Methyljodidlösungen wurden im Verlaufe der Versuche durch Auflösen des Inhaltes einer 25 g Ampulle von E. Merck in 250 cm³ Aceton hergestellt.

Die Methyljodidlösung unterliegt jedoch während der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit im Thermostaten einer Selbstzersetzung. Dieser Wert mußte vom Gesamtwert der Titration abgezogen werden. Da für die Zersetzung des Jodmethyls keine bestimmte Abhängigkeit von Zeit und Temperatur vorhanden ist, wurde zur Behebung dieses Fehlers gleichzeitig mit dem Reaktionsgemisch eine Probe Methyljodidlösung in den Thermostaten eingesetzt.

Die Aminlösungen wurden je nach ihrer Löslichkeit in Aceton als $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ norm. Lösungen hergestellt.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k erfolgte nach der integrierten Geschwindigkeitsgleichung einer bimolekularen Reaktion:

$$k = \frac{1}{t\,(a-b)} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)},$$

worin a und b die Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe bedeuten und x die jeweilige Konzentration der zur Zeit t umgesetzten Stoffmenge.

Bei den Versuchen war a die Konzentration des Methyljodids 0·3 norm. und b die Konzentration des Amins 0·1 bzw. 0·05 norm.

Die nachstehenden Tabellen geben eine Übersicht über die Meßergebnisse, welche bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine mit Methyljodid erhalten wurden. Die Zeit t wird in Stunden, die Konzentration in Mol/Liter angegeben.

1. *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril + Methyljodid.

Versuch bei 55° C.			Versuch bei 35° C.		
t	x	k	t	x	k
28	0·00075	0·0018	28	0·00075	0·00089
49	0·00125	0·0017	46	0·00125	0·00091
74	0·00175	0·0016	77	0·00020	0·00087
100	0·00250	0·0016	95	0·00250	0·00088
122	0·00325	0·0018	117	0·00300	0·00086
218	0·00575	0·0018	130	0·00325	0·00086
267	0·00673	0·0017	140	0·00350	0·00084
Mittelwert $k_{55°} = 0·0017$			Mittelwert $k_{35°} = 0·00087$		

2. *p*-Dimethylamino-benzalbenzylcyanid + Methyljodid.

Versuch bei 35° C. $b = 0·1$ norm.			Versuch bei 35° C. $b = 0·05$ norm.		
t	x	k	t	x	k
5	0·0025	0·020	5	0·002	0·026
9	0·0057	0·021	9	0·003	0·024
24	0·0160	0·022	24	0·010	0·027
33	0·0250	0·022	33	0·012	0·024
48	0·0327	0·022	48	0·018	0·025
72	0·0490	0·022	72	0·026	0·024
Mittelwert $k_{35°} = 0·022$			Mittelwert $k_{35°} = 0·025$		

3. *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan + Methyljodid.
Versuch bei 35° C.

t	x	k
5	0·0017	0·023
10	0·0032	0·022
24	0·0075	0·021
35	0·0100	0·019
50	0·0155	0·021
71	0·0285	0·021
128	0·0395	0·021
Mittelwert $k_{35°} = 0·021$		

4. *p*-Dimethylamino-stilben + Methyljodid.
Versuch bei 35° C.

t	x	k
0·5	0·0035	0·46
1·0	0·0075	0·53
1·5	0·0110	0·57
2·0	0·0160	0·66
2·5	0·0190	0·65
3·0	0·0205	0·65
3·5	0·0215	0·56
4·0	0·0225	0·52
4·5	0·0230	0·47
5·0	0·0237	0·45
Mittelwert $k_{35°} = 0·55$		

5. *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril + Methyljodid.
Versuch bei 55° C.

t	x	k
1	0·0008	0·050
3	0·0025	0·059
5	0·0040	0·053
7	0·0055	0·052
11·5	0·0090	0·052
22·5	0·0175	0·052
31·5	0·0245	0·052
Mittelwert $k_{55°} = 0·053$		

9. Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit Hilfe einer von Dr. H. Hirsch im hiesigen Institut gebauten, nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Schwingungsapparatur gemessen, wie sie von E. Hertel und E. Dumont[1]) beschrieben worden ist. Die Auswertung erfolgt nach dem Verfahren von G. Hedestrand[2]).

[1]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.
[2]) G. Hedestrand, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte angegeben.

Stoff	Molenbruch	Dichte	DK	$P_A + P_E$	$\mu \cdot 10^{18}$
Malonitril	0·037294	1·031	3·175	17·259	3·5
	0·008696	1·02985	2·565		
	0·004348	1·02965	2·455		
	0·018647	1·03030	2·760		
Benzalmalonitril	0·017684	1·03320	3·160	50·976	5·3
	0·008842	1·03160	2·745		
	0·008696	1·03130	2·730		
	0·004348	1·03035	2·580		
p-Dimethylamino-benzalmalonitril	0·008696	1·03130	3·320	65·770	8·4
	0·004348	1·03040	2·820		
	0·002174	1·02995	2·590		
Cinnamalmalonitril	0·008696	1·03110	2·790	60·313	5·6
	0·004348	1·03030	2·570		
p-Dimethylamino-cinnamalmalonitril	0·007450	1·03110	2·790	74·807	9·3
	0·003725	1·02980	2·880		
p-Nitrobenzalmalonitril	0·012210	1·03650	2·580	57·185	3·5
	0·006100	1·03210	2·495		
p-Nitrocinnamalmalonitril	0·003900	1·03170	2·495	66·829	4·8
	0·001950	1·03060	2·445		

10. Präparate.

1. Darstellung von *p*-Dimethylamino-Cinnamalmalonitril.

2·5 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd wurden in Alkohol gelöst und 1 g Malonitril, gelöst in etwas Alkohol, in Wärme hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen einer nicht zu konzentrierten alkoholischen Natriumäthylatlösung hinzugefügt. An der Einfallstelle trat intensive Dunkelrotfärbung auf, die beim Schütteln nicht verschwand. Es wurden noch einige Tropfen Natriumäthylatlösung hinzugefügt. Nach dem Abkühlen der Lösung haben sich feine graurote Nadeln abgeschieden. Das Kondensationsprodukt wurde aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 80% der Theorie. Schmelzpunkt: 150° bis 151° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Glycerin; leicht in Aceton, Dioxan, Heptan. 2·803 mg Substanz: 0·456 cm³ N 22·5°, 759 mm, $C_{14}H_{13}N_3$ (223). Ber. N 18·75. Gef. N 18·83.

2. *p*-Nitrobenzalmalonitril.

Das Präparat wurde erhalten durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Malonitril. 2·4 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 1 g Malonitril wurden in 30 cm³ warmem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in gelben, fluorisierenden Nadeln ab. Das Präparat wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 87% der Theorie. Schmelzpunkt: 160° bis 161° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Aceton und Dioxan. 2·938 mg Substanz: 0·539 cm³ N 21·5°, 756 mm, $C_{10}H_5N_3O_2$ (199). Ber. N 21·11. Gef. 21·15.

3. *p*-Nitrocinnamalmalonitril.

3 g *p*-Nitrozimtaldehyd und 1 g Malonitril wurden in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung hat sich das Kondensationsprodukt abgeschieden. Dunkelgelbe Nadeln. Das Kondensationsprodukt wurde aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 53% der Theorie. Schmelzpunkt: 184° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Aceton und Dioxan. 2·850 mg Substanz: 0·457 cm³ N 22·5°, 759 mm, $C_{12}H_7N_3O_2$ (225). Ber. N 18·67. Gef. N 18·63.

4. *p*-Dimethylamino-Cinnamal-benzylcyanid.

Das Präparat wurde durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd mit Benzylcyanid erhalten. 9 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 12 g Benzylcyanid wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst. Als Kondensationsmittel wurden entweder verdünnte Kalilauge, Piperidin oder eine alkoholische Natriumäthylatlösung verwendet. Nach dem Erkalten der Lösung kristallisierte das Kondensationsprodukt in Form von ziegelroten Nadeln aus. Aus Alkohol wurde es mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 58% der Theorie. Schmelzpunkt: 187° bis 188° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Dioxan und Aceton. 2·862 mg Substanz: 0·258 cm³ N 23·5° C, 759 mm, $C_{19}H_{18}N_2$ (274). Ber. N 10·22. Gef. N 10·36.

5. *p*-Dimethylamino-Benzalnitromethan.

Dieses Präparat wurde durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Nitromethan erhalten. 9·8 g *p*-Dimethylamino-Benzaldehyd, 4 g Nitromethan wurden in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen Amylamin hinzugefügt. Nach einiger Zeit beginnt sich die Lösung durch Wasserabscheidung zu trüben. Nach einigen Tagen erstarrt sie zu einem Brei von roten, fluorisierenden Blättchen. Aus Alkohol wurde das Präparat mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 73% der Theorie. Schmelzpunkt: 174° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Dioxan und Aceton. 2·812 mg Substanz: 0·356 cm³ N 23·5° C, 759 mm, $C_9H_{11}N_2O_2$ (192). Ber. N 14·65. Gef. N 14·55.

Die Darstellung der Körper: Malonitril, Benzalmalonitril, *p*-Dimethylaminobenzalmalonitril, Cinnamalmalonitril, α-Phenylzimtsäurenitril, *p*-Dimethylaminobenzalbenzylcyanid, Cinnamalbenzylcyanid, α-Nitrostyrol, Triphenyläthylen konnte nach Literaturangaben erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln, der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung einer Studienbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

Über Trennversuche der Xenonisotope durch Rektifikation; der Tripelpunktsdruck des Xenons.

Von

K. Clusius.

(Nach Versuchen mit **L. Staveley** und **G. Dickel.**)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 41.)

Es wird gezeigt, daß der Dampfdruckunterschied am Tripelpunkt der Xenonisotope nur in der Größenordnung von 1 mm liegen kann. Trotz dieser für eine Trennung sehr ungünstigen Verhältnisse werden in einer einfachen Anordnung Rektifikationsversuche durchgeführt. Eine etwaige Trennung wird durch Gasdichtemessungen mit einer Schwebewaage verfolgt. Die beim Gebrauch der Schwebewaage zu beachtenden Korrekturen werden ausführlicher erörtert. Ferner wird eine Trennrohrprobe hergestellt, die um 0'10 Einheiten schwerer als gewöhnliches Xenon ist; die Zusammensetzung dieser Probe wird freundlichst von den Herren R. Herzog und A. Bönisch in Wien untersucht.

Bei der Rektifikation ergibt sich keine nachweisbare Trennung. Sämtliche reinen Xenonproben haben dasselbe durchschnittliche Atomgewicht und einen mit der Trennrohrprobe identischen Tripelpunktsdruck. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Versuchen von W. Groth und P. Harteck, die keinen Einfluß der isotopen Zusammensetzung des Xenons auf den Dampfdruck bis zu Dichteunterschieden von 2'95 Atomgewichts-Einheiten feststellen konnten.

Die Tripelpunktsdaten des Xenons sind nunmehr

$$T = 161{\cdot}36 \pm 0{\cdot}03^\circ \text{ abs.}; \quad p = 612{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2 \text{ mm } Hg.$$

Aufgabenstellung.

Erfolgreiche Versuche zur Anreicherung von Isotopen durch Rektifikation sind mit Wasserstoff, Neon und Sauerstoff ausgeführt worden. Der Vorteil des Verfahrens liegt in dem großen Materialdurchsatz. Sein Nachteil ist die dauernd notwendige Betriebsüberwachung, besonders wenn es sich um Rektifikationen bei tiefen Temperaturen handelt. Trotz dieser Schwierigkeit schien es wünschenswert, entsprechende Versuche noch auf andere Elemente auszudehnen.

Wir wählten dafür das Xenon. Dieses Element besitzt das große isotope Moment 1'62[1]), was für Trennversuche günstig ist; ferner

[1]) Unter dem isotopen Moment versteht man den Ausdruck $\Sigma \gamma \, |\Delta A|$, wobei γ den Molenbruch des einzelnen Isotops in der natürlichen Mischung und $|\Delta A|$ den absoluten Betrag seiner Massendifferenz gegen das durchschnittliche Atomgewicht der Mischung bedeuten. Das isotope Moment des Broms z. B., das zu etwa gleichen Teilen aus den Reinelementen ^{79}Br und ^{81}Br besteht, ist gerade 1.

siedet es wegen seiner kleinen Oberflächenspannung sehr gleichmäßig und läßt sich daher in einem Bad von flüssigem Äthylen ausgezeichnet rektifizieren. Andere Eigenschaften machen es allerdings für Trennversuche weniger geeignet, wie die folgende Betrachtung zeigt.

Theoretische Vorbemerkungen.

Bei einatomigen Elementen wird die Dampfdruckdifferenz zwischen dem schweren und leichten Isotop durch einen besonders einfachen Ausdruck bestimmt:

$$\log \frac{p_s}{p_l} = -\frac{U_l - U_s}{4{\cdot}573\, T} - \frac{1}{4{\cdot}573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_l)\, dT + \frac{3}{2} \log \frac{A_s}{A_l}. \qquad (1)$$

Hier bezeichnet p den Dampfdruck, T die absolute Temperatur, U die Nullpunktsenergie, C die Molwärme konstanten Druckes für den Kristall, A das Atomgewicht, und die Indices s bzw. l beziehen sich auf das schwere bzw. leichte Isotop.

Allgemein gilt, daß $U_l > U_s$ ist; das erste Glied der rechten Seite ist also stets negativ. Ferner muß bei tiefen Temperaturen die Molwärme des schweren Isotops rascher als die des leichten ansteigen, so daß das zweite Glied ebenfalls einen negativen Beitrag liefert. Umgekehrt hat das letzte Glied unabhängig von der Temperatur immer einen positiven Wert.

Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Einfluß des ersten Gliedes bei weitem, so daß stets $p_l > p_s$ gefunden wird.

Bei hohen Temperaturen tritt dagegen der Einfluß der Nullpunktsenergie mehr und mehr zurück, während der Beitrag des zweiten Gliedes immer langsamer wächst. Dies kann so weit gehen, daß das dritte Glied überwiegt, worauf $p_l < p_s$ gefunden wird.

In dem dazwischen liegenden Gebiet müssen sich beide Dampfdruckkurven schneiden; die Temperatur, bei der das geschieht, fällt bei den H- bzw. D-Verbindungen, für die eine erweiterte Beziehung (1) gilt, meist in die Nähe des normalen Siedepunktes[1]).

Wir wenden die Beziehung (1) auf den Xenonschmelzpunkt an. Dabei setzen wir die Nullpunktsenergie der charakteristischen Temperatur Θ des Kristalles proportional und machen noch die verein-

---

[1]) K. Clusius, Z. Elektrochem. **44** (1938) 24 bis 26.

fachende Annahme, daß das feste Xenon dem DEBYEschen Gesetz für die Atomwärme folgt. Dann ist

$$U = \frac{9}{8} R\Theta. \tag{2}$$

Für Xenon ergaben frühere Messungen einen Θ-Wert von 55° für das durchschnittliche Atomgewicht 131·3 der natürlichen Isotopenmischung[1]). Diese besteht auf neun Reinelementen, die auf S. 407 aufgeführt sind.

Beschränkt man sich auf den harmonischen Anteil der Atomschwingungen im Gitter, so wird für zwei Isotope

$$\Theta_l / \Theta_s = \sqrt{A_s / A_l}. \tag{3}$$

Läßt man die beiden leichtesten, sehr seltenen Xenonisotope außer Betracht, so erhält man für den Θ-Wert von ^{128}Xe 55·7°, für den von ^{136}Xe 54·0°. Dieselben Werte können auch zur Abschätzung des Doppelintegrals in (1) herangezogen werden. Dann erhält man bei der numerischen Auswertung für den Schmelzpunkt:

$$\begin{aligned}\log \frac{p_s}{p_l} &= -\frac{9\,(55{\cdot}7 - 54{\cdot}0)}{8 \cdot 2{\cdot}303 \cdot 161{\cdot}38} - \frac{9{\cdot}31 - 9{\cdot}15}{4{\cdot}573} + 1{\cdot}5 \log \frac{136}{128} \\ &= -0{\cdot}0051 - 0{\cdot}0350 + 0{\cdot}0394 \\ &= -0{\cdot}0007.\end{aligned}$$

Also selbst für die beiden in der Masse um 8 Einheiten verschiedenen Isotope ^{128}Xe und ^{136}Xe tritt nahezu Kompensation aller Glieder der rechten Seite ein. Der berechnete Dampfdruck des schwersten Isotops ^{136}Xe würde am Tripelpunkt, wo der Dampfdruck 612 mm beträgt, nur 1 mm kleiner als der des ^{128}Xe sein. Für die hauptsächlich vorhandenen Isotope ^{129}Xe und ^{132}Xe ist der Unterschied noch nicht 0·4 mm.

Freilich darf man die Zuverlässigkeit der voranstehenden Berechnung nicht überschätzen. Denn wir haben für die Anharmonizität der Gitterschwingungen keine Korrektur eingeführt; diese würde die Θ-Werte einander nähern und den Einfluß des ersten und zweiten Gliedes herabsetzen. Außerdem ist oben das Doppelintegral für die Molwärme bei konstantem Volumen C_v benutzt worden in der nicht streng zutreffenden Annahme, daß die Differenz $C_p - C_v$ für die verschiedenen Xenonisotope gleich groß ist. Die Berücksichtigung dieses Umstandes würde den numerischen Wert des zweiten Gliedes weiter herunterdrücken. Es schien sogar fraglich, ob man bei der praktisch

[1]) K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81.

benutzten Rektifikationstemperatur, die einige Grade über dem Schmelzpunkt liegt, nicht schon in dem Gebiet ist, wo vollständige Kompensation der Dampfdrucke vorhanden ist oder wo gar schon die Dampfdruckkurven sich geschnitten haben, so daß die üblichen Verhältnisse sich umkehren und die leichten Isotope einen kleineren Dampfdruck als die schweren aufweisen.

Trotz dieser ungünstigen Sachlage haben wir uns seinerzeit entschlossen, doch einige Rektifikationsversuche durchzuführen und Messungen des Tripelpunktsdruckes sowie Atomgewichtsbestimmungen an einzelnen Fraktionen anzustellen. Man darf nicht übersehen, daß das Trennrohrverfahren noch nicht bekannt war, als diese Versuche im Winter 1937/38 begonnen wurden, so daß damals ein größerer Anreiz zur Durchführung der Arbeit vorlag als heute. Mitbestimmend für den Gedanken, gerade Xenon zu benutzen, war ferner der Umstand, daß ein höheres Atomgewicht als das des gewöhnlichen Elementgemisches eine Isotopentrennung einwandfrei nachweisen würde, da Verunreinigungen mit einem Gas höheren Molgewichtes bei Xenon unmöglich sind.

Die Rektifikation des Xenons.

Für die Rektifikationsversuche wurde die in einer vorangehenden Arbeit ausführlich beschriebene Anordnung benutzt, in der man auch gleich die Tripelpunktsdrucke bestimmen konnte[1]).

Eine Wendelsäule mit 25 Gängen wurde verwendet; das Rücklaufverhältnis lag zwischen 26 und 60, so daß höchstens $^1/_{26}$ des verdampften Anteiles am Kopf der Säule entnommen und der Rest flüssig den aufsteigenden Dämpfen entgegen in die Blase zurückgeschickt wurde. Die Säule tauchte während der Rektifikation in flüssiges Äthylen, von dem für die Untersuchung nach und nach etwa 100 l in dem früher beschriebenen Verflüssiger hergestellt wurden[2]).

Uns standen teils von früheren Arbeiten, teils durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Linde etwa 18 l Xenon zur Verfügung, die in drei Ansätzen verarbeitet wurden. Abb. 1 gibt das Rektifikationsschema unter Angabe der beobachteten Tripelpunktsdrucke und Mischungsverhältnisse wieder, wobei in den späteren Stadien die einzelnen Fraktionen mit annähernd gleichem Tripelpunktsdruck vereinigt wurden. Bei der Beobachtung des Schmelz-

[1]) K. Clusius und L. Staveley, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 1.
[2]) K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) loc. cit.

druckes war es störend, daß das flüssige Xenon die Wärme offenbar schlecht leitete, so daß die Kristalle möglichst langsam aufgeschmolzen werden mußten. Außerdem blieben die Kriställchen schlecht an dem Rührer hängen.

Der Tripelpunktsdruck stieg im Laufe jeder Rektifikation an. Es waren also Verunreinigungen vorhanden, die nur langsam entfernt wurden. Selbst bei der Rektifikation Nr. VI, die die Sammlung aller Fraktionen mit einem Tripelpunktsdruck höher als 612 mm umfaßte, war noch ein geringer Unterschied im Verhalten beim Schmelzen von Kopf- und Endfraktion festzustellen. Aus äußeren Gründen konnte die Natur dieser Verunreinigung nicht näher untersucht werden. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß es sich allein um Krypton gehandelt hat, das von Xenon gut zu trennen sein sollte. Vielleicht war im Ausgangsgas noch ein Kohlenwasserstoff (Äthylen?) spurenweise vorhanden, der sich nur langsam entfernen ließ. Jedenfalls würde es bei einer Wiederholung der Versuche vorteilhaft sein, das Gas zuvor über glühendes Kupferoxyd zu leiten, um etwaige Kohlenwasserstoffe sicher zu zerstören.

Herstellung einer schweren Xenonprobe im Trennrohr.

Während dieser Rektifikationsversuche hatten wir das Trennrohrverfahren aufgefunden. Wir stellten daher noch 300 cm³ einer Xenonprobe her, die die schweren Isotope angereichert enthielt. Dazu diente uns ein 3 m langes Trennrohr von 6·8 mm Weite, in dem ein 0·3 mm starker Chromnickeldraht auf 800° C geheizt wurde.

Die Analyse dieses schweren Xenons wurde von den Herren Dr. R. Herzog und Dr. A. Bönisch in Wien massenspektroskopisch ausgeführt; sie erwies sich leider wegen einer Reihe von Sekundäreffekten, insbesondere wegen der starken Zerstörung der Blenden durch das Ionenbombardement, als recht schwierig und langwierig. Zudem stellte sich heraus, daß die Anreicherung viel geringfügiger war, als wir aus Analogiegründen erwartet hatten. Für die mühevolle Mitarbeit sind wir den Wiener Herren zu sehr großem Dank verpflichtet. Folgende Werte wurden uns freundlichst zur Verfügung gestellt:

	Isotope:	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Prozentuale Häufigkeit	normal	$0{\cdot}09_4$	$0{\cdot}08_8$	1·91	26·23	4·06	21·18	26·98	10·55	8·95
	Trennrohr	(0·1)	(0·1)	1·4	21·5	3·8	20·5	28·3	12·7	11·5

Setzt man das Atomgewicht des normalen Xenons zu 131·31 an, so erhält man für das Trennrohr-Xenon einen Wert von 131·41, der also nur um 0·10 Einheiten höher liegt.

Dichtebestimmung mit der Schwebewaage.

Die Dichtebestimmungen zur Ermittlung des Atomgewichtes des rektifizierten Xenons wurden mit einer I. G.-Schwebewaage ausgeführt, die uns die Gesellschaft *Linde* freundlichst zur Verfügung stellte. Bei dieser Gelegenheit sei auf einige Korrekturen eingegangen, die beim Arbeiten mit der Gaswaage zu beachten sind.

Wie schon Lehrer und Kuss betonen, muß bei Schwebewaagen mit magnetischer Regulierung das Meßgas bei derselben Temperatur wie das Vergleichsgas untersucht werden, da die räumliche Verlagerung der Magnete bei Temperaturschwankungen nicht ohne weiteres berücksichtigt werden kann[1]). Diese Autoren haben auch die Einflüsse angegeben, die von der Kompressibilität der Auftriebskugel herrühren. Die unmittelbare Volumenverkleinerung der Quarzkugel durch einen hohen Schwebedruck spielt nur eine geringe Rolle; schwerwiegender ist dagegen die Verschiebung des Kugelschwerpunktes längs des Waagebalkens.

Der Einfluß der Schwerpunktsverschiebung wirkt sich so aus, daß ein unbekanntes Molgewicht ohne Anbringen einer Korrektur zu $\substack{\text{groß}\\ \text{klein}}$ gefunden wird, wenn das als bekannt angesehene Molgewicht des Vergleichsgases $\substack{\text{größer}\\ \text{kleiner}}$ als das des gesuchten ist. Dies sieht man leicht ein, wenn man z. B. überlegt, daß das Gas mit dem kleineren Molgewicht einen höheren Schwebedruck erfordert. Dadurch wird aber die Auftriebskugel nach der Schneide zu verschoben, so daß schon ein geringerer Auftrieb, also kleinerer Schwebedruck, die Waage zum Einstand bringt als ohne Schwerpunktsverschiebung notwendig wäre. Ein zu *geringer* Schwebedruck bedeutet aber ein zu *hohes* Molgewicht des leichten Gases.

Die Korrektur kann für jede Waage durch Vergleich zweier Gase, deren Molgewicht bekannt ist, ein für alle Mal ermittelt werden. Die notwendige Beziehung erhält man am besten durch folgende Überlegung.

---

[1]) Lehrer und Kuss, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 73.

Nach dem Hebelgesetz schwebt die Waage in jedem der beiden Vergleichsgase mit den Dichten ϱ_1 bzw. ϱ_2, wenn

$$(m - \varrho_1 \bar{v})(l + r_1) = (m - \varrho_2 \bar{v})(l + r_2). \qquad (4)$$

Dabei bezeichnen r_1 bzw. r_2 die zu den jeweiligen Gasdichten gehörigen Kugelradien, l den Abstand der Kugelansatzstelle von der Schneide, m die Kugelmasse und $\bar{v}$ das mittlere Kugelvolumen. Setzt man $m/\bar{v} = \bar{\varrho}$, so wird aus (4)

$$(\bar{\varrho} - \varrho_1)/(\bar{\varrho} - \varrho_2) = (l + r_2)/(l + r_1).$$

Da $\varrho \gg \varrho_{1,2}$ und $r_{1,2} \approx r \gg r_2 - r_1$ folgt

$$\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{\varrho}{l + r}(r_2 - r_1). \qquad (5)$$

Aus dem Kugelvolumen $\bar{v} = \frac{4\pi}{3} r^3$ ergibt sich

$$\Delta r = \frac{r}{3} \cdot \frac{\Delta v}{\bar{v}}. \qquad (6)$$

Die Druckabhängigkeit des Kugelvolumens kann für kleine Deformationen durch

$$\Delta v = -\bar{v}\alpha\Delta p \qquad (7)$$

dargestellt werden. Mit (6) und (7) geht (5) in

$$\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{m \bar{r} \alpha}{3 \bar{v}(l + \bar{r})}(p_1 - p_2) \qquad (8)$$

über. Setzt man zweckmäßig noch

$$\beta/R = \frac{m \bar{r} \alpha}{3 \bar{v}(l + \bar{r})} \qquad (9)$$

und benutzt man die Gasgleichung für kleine Dichten

$$\varrho = \frac{pM}{RT(1 + Bp/RT)} \qquad (10)$$

so erhält man unter Berücksichtigung der Regeln für das Rechnen mit kleinen Größen als Endgleichung

$$M_1 = M_2 \frac{p_2}{p_1}\left(1 + \frac{B_1 p_1 - B_2 p_2}{RT}\right) + \beta T \frac{p_2 - p_1}{p_1}. \qquad (11)$$

Zur Auswertung dieser Beziehung ist also bei bekanntem β außer den beobachteten Schwebedrucken p_1 bzw. p_2 noch die Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten B_1 bzw. B_2 und des Molgewichts des Vergleichsgases M_2 notwendig.

Für die verwendete Gaswaage wurde β zu $4{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$ durch Vergleich der Molgewichte von reinstem, rektifiziertem Methan und Argon unter Benutzung folgender Daten bestimmt:

	$t°$ C	B cm³	$p_{\text{mm } Hg}$ beob.	M
CH_4	20	−30	$667{\cdot}8_0$	16·042
A	20	−19	$269{\cdot}9_8$	39·926

Das angegebene Atomgewicht für Argon entspricht dem massenspektrographischen chemischen Wert der Tabelle von 1940[1]). Der internationale Wert liegt etwas höher und beträgt 39·944 Einheiten. Dieser Unterschied beeinflußt die β-Korrektur nur wenig, ist aber für das Atomgewicht des Xenons bei der Verwendung von Argon als Vergleichsgas merklich. Trotzdem benutzten wir Argon, um ein Gas mit möglichst großer Dichte, aber doch geringfügiger Adsorption zu haben.

Ergebnisse.

Bei der Berechnung des Xenonatomgewichtes wurde der schon früher mit Riccoboni abgeleitete B-Wert von $-143\ cm^3$ für 20° C zugrunde gelegt. Die auf Atomgewicht und Tripelpunkt hin untersuchten Gasproben sind in Abb. 1 mit A bis E bezeichnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in der letzten Zeile sind noch die Beobachtungen am Trennrohrxenon, Probe F, angegeben.

Tabelle 1.
Tripelpunktsdrucke und Atomgewichte verschiedener Xenonproben.

Probe		Tripelpunktsdruck in mm Hg	Atomgewicht[2])
Rektifikation	A	604 ± 4	$130{\cdot}8_8 \pm 0{\cdot}05$
	B	608·5 ± 2·5	$131{\cdot}1_2 \pm 0{\cdot}05$
	C	612·0 ± 0·2	$131{\cdot}2_1 \pm 0{\cdot}05$
	D	$612{\cdot}1_5 \pm 0{\cdot}2$	$131{\cdot}3_4 \pm 0{\cdot}05$
	E	612·4 ± 0·2	$131{\cdot}3_1 \pm 0{\cdot}05$
Trennrohr	F	612·2 ± 0·2	$131{\cdot}4_1 \pm 0{\cdot}05$

Im einzelnen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der mit dem Fortschreiten der Rektifikation verbundene Anstieg des Tripelpunktsdruckes geht mit der zunehmenden Reinheit des Gases parallel. Offenbar ist der Tripelpunktsdruck gegen geringe Verunreinigungen sehr empfindlich. Wie beispielsweise ein Vergleich der Proben B und E zeigt, genügt eine Unterschreitung des durchschnittlichen Atomgewichtes um 0·2 Einheiten zur Erzielung einer Schmelzdruckdepression von 4 mm. Die bequem ausführbare Messung des Tripelpunktsdruckes des Xenons ist daher zur Beurteilung der Reinheit dieses Elements recht geeignet. Nach diesen und neueren

[1]) O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 1.

[2]) A bis E durch Vergleich mit Argon = 39·926 ermittelt; F massenspektroskopisch von R. Herzog und A. Bönisch bestimmt.

Beobachtungen für die Schmelztemperatur ist jetzt das zuverlässigste Wertepaar für den Tripelpunkt des Xenons[1]):

$$T_e = 161{\cdot}36 \pm 0{\cdot}03^\circ;\quad p_e = 612{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2 \text{ mm } Hg.$$

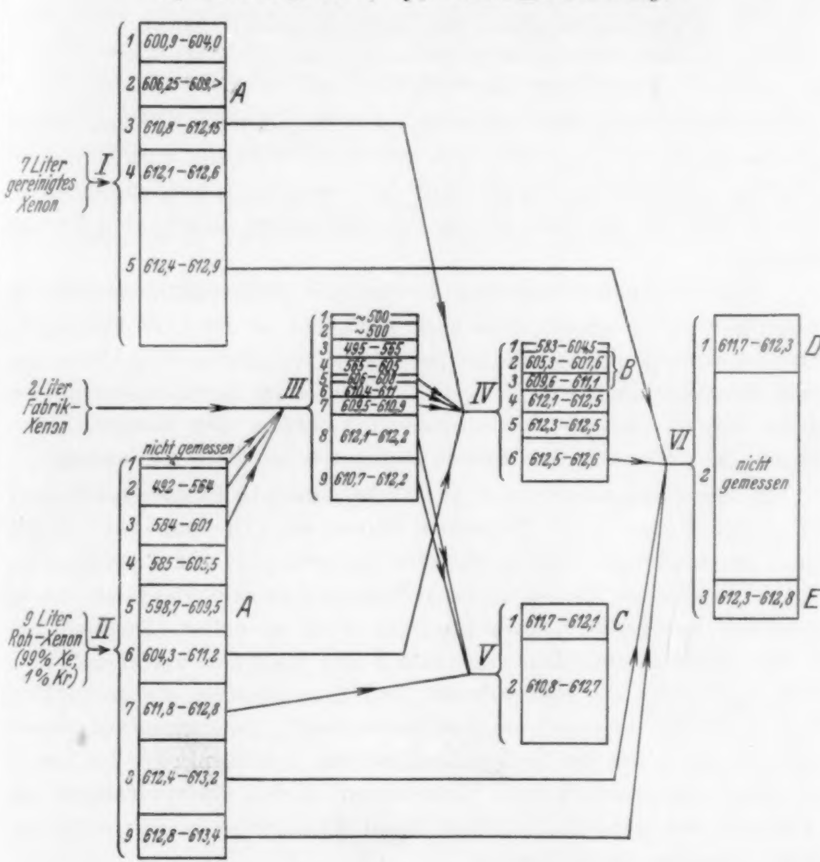


Abb. 1. Rektifikationsschema für 18 l Xenon. Die Größe der Kästchen gibt etwa die Menge der einzelnen Fraktionen an. Die Zahlen in den Kästchen verdeutlichen den Tripelpunktsdruck der Einzelfraktion in mm Hg zu Beginn und am Ende des Schmelzens; genauer wurden die mit A bis E bezeichneten Proben auf Tripelpunktsdruck und Atomgewicht untersucht (siehe Tabelle 1).

Damit liegt der Tripelpunktsdruck des Xenons noch 1 mm höher als früher in München gefunden wurde[2]).

[1]) K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 1 bis 37.
[2]) K. Clusius und L. Riccoboni, loc. cit.

2. Die bei der Rektifikation erhaltenen Präparate *D* und *E* stimmen nach ihrer Dichte innerhalb der Fehlergrenze mit den derzeitigen Atomgewichten für das Xenon überein:

Xenonatomgewicht massenspektroskopisch[1])	131·31
Xenonatomgewicht 1940 international	131·3
Xenonatomgewicht diese Arbeit	$131{\cdot}3_3$

Bei Benutzung des internationalen Argonatomgewichtes 39·944 für das Vergleichsgas würde sich der letzte Wert um 0·08 Einheiten erhöhen; wir glauben jedoch, daß der massenspektroskopische Wert 39·926, den wir der Berechnung zugrunde gelegt haben, den Vorzug verdient.

Eine merkliche Trennung ist bei den Rektifikationsversuchen jedenfalls nicht erfolgt. Dies kann entweder an der Unvollkommenheit der Rektifikationssäule, die ja nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl theoretischer Böden (5 bis 10) umfaßt, oder an einem verschwindend kleinen Dampfdruckunterschied zwischen den Xenonisotopen liegen. Der Versuch entscheidet zugunsten letzterer Auffassung.

3. Die Trennrohrprobe *F* ist nämlich um 0·10 Einheiten schwerer als gewöhnliches Xenon. Trotzdem stimmt ihr Tripelpunktsdruck mit dem des normalen Xenons überein. Danach wird der Tripelpunktsdruck des Xenons von der isotopen Zusammensetzung des Gases nicht merklich beeinflußt. Dieses Ergebnis wird zu voller Gewißheit erhoben durch die kürzlich von GROTH und HARTECK veröffentlichten Messungen über die Dampfdrucke von Xenonproben, die an leichten bzw. schweren Isotopen angereichert waren[2]). Es konnte von diesen Autoren innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ mm *Hg* bis herauf zu Atmosphärendruck kein Unterschied in den Dampfdrucken von Xenonproben gefunden werden, deren Atomgewichte sich sogar um 2·95 Einheiten unterscheiden.

Beim Xenon ist demnach der Einfluß der Nullpunktsenergie auf den Dampfdruck unmerklich, und man muß eine vollständige Kompensation aller Glieder in der Gleichung (1) annehmen, ein Befund, der mit der auf S. 405 angegebenen Abschätzung durchaus verträglich ist. Allgemein gewinnt man den Eindruck, daß die Möglichkeit der Isotopentrennung durch Rektifikation vorzüglich auf die tiefsiedenden Gase beschränkt bleibt. Eine Anreicherung der leichten

---

[1]) Siehe O. HAHN, S. FLÜGGE und J. MATTAUCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 15. [2]) W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. 47 (1940) 167.

Argonisotope und schweren Sauerstoffisotope in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kolonne würde wahrscheinlich noch gelingen. Die Durchführung solcher Versuche ist schwierig, wenn sie nicht in der Nähe einer technischen Verflüssigungsanlage vorgenommen werden. Aussichtsreicher dürften Rektifikationen bei Zimmertemperatur unter Benutzung wasserstoffhaltiger Verbindungen wie Wasser oder Alkohol sein, bei denen sich interessanterweise die Isotopie des Sauerstoffes noch in den Dampfdrucken bemerkbar macht.

Herrn Dr. L. Waldmann danke ich für die wiederholte Besprechung der in dieser Arbeit behandelten Fragen.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Autorenregister von Band 50.